

Université de Montréal

**CONTRACTION ET DÉCONTRACTION DES  
DÉCHARGES MICRO-ONDES ENTRETENUES À LA  
PRESSION ATMOSPHÉRIQUE**

par

Eduardo Castaños-Martínez

Département de physique  
Faculté des Arts et des Sciences

Thèse présentée à la Faculté des Études Supérieures  
en vue de l'obtention du grade de

Philosophiae Doctor (Ph.D.)

Physique

Octobre, 2010

© Eduardo Castaños-Martínez, 2010

Université de Montréal  
Faculté des études supérieures et postdoctorales

Cette thèse intitulée :

CONTRACTION ET DÉCONTRACTION DES DÉCHARGES MICRO-ONDES  
ENTRETENUES À LA PRESSION ATMOSPHERIQUE

Présentée par :  
Eduardo Castaños-Martínez

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes :

Prof. Joëlle Margot, président-rapporteur  
Prof. Michel Moisan, directeur de recherche  
Prof. Sylvain Coulombe, membre du jury  
Jayr de Amorim Filho, examinateur externe  
Jean-François Masson, représentant du doyen de la FES

## Résumé

Les colonnes de plasma entretenues par un champ électrique (continu ou alternatif) à haute pression ( $p > 10$  Torr) sont affectées par les phénomènes de contraction (réduction de la section radiale de la décharge) et de filamentation (fragmentation de la section de plasma en plusieurs filaments). La compréhension de ces phénomènes ainsi que le développement d'une méthode pouvant les supprimer demeurent une étape essentielle pour l'optimisation de certains procédés plasma.

Dans cette optique, un premier objectif de notre travail était de déterminer les mécanismes à l'origine de la contraction et de la filamentation dans les décharges créées dans des gaz rares. Ainsi, nous avons montré que dans les plasmas micro-ondes contractés la cinétique de la décharge est contrôlée par les ions moléculaires et que la contraction est liée à l'influence du gradient de la température du gaz sur la concentration de ces ions. De plus, nous avons mis en évidence que la filamentation apparaît lorsque l'inhomogénéité radiale du champ électrique devient importante.

Dans un second temps, nous avons développé une méthode de décontraction et de défilamentation de la décharge, qui consiste à ajouter à une décharge initiale de gaz rare des traces d'un autre gaz rare de plus faible potentiel d'ionisation. Dans le cas des plasmas décontractés, nous avons démontré que la cinétique de la décharge n'est plus contrôlée par les ions moléculaires, ce qui confirme bien l'importance de ces ions dans la description de la contraction.

Pour terminer, nous avons étendu à la pression atmosphérique la technique d'absorption optique de mesure de densité des états métastables et résonnants à l'aide d'une lampe spectrale, ce qui n'avait été réalisé jusqu'ici que pour des pressions inférieures à 10 Torr. Ces états jouent un rôle essentiel dans l'ionisation des décharges contractées alors que dans les décharges décontractées leur désexcitation par les atomes du gaz adjuvant est l'étape fondamentale du processus de changement de cinétique menant à la décontraction.

**Mots-clés :** décharge à pression atmosphérique, contraction et filamentation de la décharge, décontraction et défilamentation de la décharge, atomes en états métastables, ions moléculaires, recombinaison en volume, diffusion.

## Abstract

Plasma columns sustained at high pressures ( $p > 10$  Torr) by an electric field (of constant or varying intensity) are affected by the contraction phenomena (reduction of the radial section of the discharge) and filamentation (breaking of the plasma column into several filaments). The understanding of these phenomena and the development of methods to suppress them are essential steps in the optimization of some plasma processes.

In this context, the initial objective of our work was to determine the mechanisms at the origin of plasma contraction and filamentation in rare gas discharges. Along that line, we have shown that the discharge kinetics of micro-wave contracted plasmas is controlled by the presence of molecular ions and that contraction relates to the influence of the radial gradient of gas temperature on the concentration of these ions. In addition, we have evidenced that filamentation shows up whenever the radial inhomogeneity of the electric field intensity becomes important enough.

In a second step, we have developed a method for eliminating plasma contraction and filamentation. It consists in adding to a contracted rare-gas discharge, a small amount of another rare gas having a lower ionization potential. In the case of the expanded plasmas obtained in this way, the discharge kinetics has been shown to be no longer controlled by molecular ions, thereby confirming their essential role in the contraction mechanism.

Finally, we have extended to atmospheric pressure the technique of optical absorption that uses a spectral lamp to measure metastable-atom and resonant-atom densities. Until now, this technique has been used only at gas pressures lower than 10 Torr. Our interest in measuring metastable-state atom density is related to their participation in the step-wise ionization of contracted plasmas while, in expanded discharges, the fact that they are desexcited by collisions with the added gas atoms is the essential step in modifying the kinetics of the discharge and preventing it to contract.

**Keywords:** atmospheric pressure, plasma contraction, plasma filamentation, elimination of contraction and filamentation, metastable-state atoms, molecular ions, volume recombination, diffusion.



# Table des matières

<b>Chapitre 1 : La contraction des décharges : présentation du phénomène et revue bibliographique.....</b>	<b>4</b>
1.1 État contracté et état diffus d'une décharge électrique .....	4
1.2 Contraction des décharges alimentées en courant continu .....	6
1.3 Mécanismes à l'origine de la contraction.....	10
1.3.1 Collisions électron-électron [18-23].....	10
1.3.2 Chauffage non uniforme du gaz [24-30] .....	11
1.4 Principaux objectifs de notre étude sur le sujet .....	12
Bibliographie .....	14
 <b>Chapitre 2 : Dispositif expérimental et méthodes de mesure utilisés pour caractériser la décharge .....</b>	 <b>17</b>
2.1. Diagnostic par spectroscopie optique d'émission .....	17
2.1.1. Densité électronique .....	18
2.1.2 Température du gaz.....	21
2.2 Mesures résolues radialement : inversion d'Abel.....	26
2.3 Dispositif expérimental de création du plasma.....	29
2.3.1 Appicateurs .....	31
2.4 Dispositif expérimental de mesures spectroscopiques.....	34
Annexe 2.1 : Mesures latérales de la température de rotation $T_{\text{rot}}$ avec OH et $\text{N}_2^+$ : comparaison en fonction de la pression .....	36
Bibliographie .....	38
 <b>Chapitre 3: Modélisation des décharges entretenues par des ondes électromagnétiques de surface dans le néon et l'argon à la pression atmosphérique .....</b>	 <b>41</b>
3.1 Cinétique des décharges entretenues à la pression atmosphérique .....	42
3.1.1 Mécanismes de création et de perte des particules chargées .....	42
3.1.2 Mécanismes de création et de destruction des ions moléculaires .....	44
3.2 Modèle auto-cohérent de la décharge de néon et d'argon.....	46

3.2.1 Modèle cinétique de la décharge de néon et d'argon .....	46
3.2.2 Les équations du plasma .....	50
3.2.3 Équations des champs de l'onde de surface et relation de dispersion.....	54
3.3 Structure axiale de la décharge : approximation de l'uniformité locale .....	60
Annexe 3.1 : Coefficients de réaction pour le néon.....	62
Annexe 3.2 : Coefficients de réaction pour l'argon.....	63
Bibliographie .....	64

#### **Chapitre 4: Contraction des décharges de néon et d'argon entretenues à la pression atmosphérique : résultats du modèle et comparaison expérience-théorie .....**

4.1 Distributions radiales des paramètres du plasma ( $n_e$ , $T_g$ , $T_e$ ) d'une décharge contractée .....	68
4.2 Mécanismes de création et de perte des particules chargées dans les décharges contractées de néon et d'argon .....	71
4.3 Mécanismes responsables de la contraction radiale de la décharge: le chauffage non uniforme .....	75
4.4 Étude du phénomène de contraction en fonction des conditions opératoires.....	77
4.4.1 Influence de la densité linéaire de puissance absorbée par la décharge (position axiale $z$ rapportée à la fin de la colonne de plasma) .....	78
4.4.2 Influence de la fréquence d'excitation du champ électrique .....	84
4.4.3 Influence de la nature du gaz sur le phénomène de contraction: comparaison entre la décharge de néon et celle d'argon .....	89
4.5 Comparaison des résultats du modèle aux données expérimentales.....	92
4.5.1 Décharge de néon à 915 MHz.....	93
4.5.2 Décharge de néon à 2450 MHz.....	95
4.5.3 Décharge d'argon .....	98
Bibliographie .....	103

#### **Chapitre 5: Achieving non-contracted and non-filamentary rare-gas tubular discharges at atmospheric pressure .....**

Mise en contexte .....	105
Abstract .....	109

5. 1 Introduction .....	109
5. 2 Experimental results .....	110
5. 3 Kinetics of the expanded discharge and calculation results .....	115
Minority-gas atomic ion formation .....	115
Molecular ion formation .....	117
5. 4 Ion density calculations (global model) .....	117
5. 5 Conclusion .....	119
Acknowledgments .....	120
References .....	121
5.6 Modélisation 0-D d'un mélange Ne/Ar .....	123
5.6.1 Diagramme d'énergie du modèle et équations de bilan des particules chargées et des espèces excitées .....	123
5.6.2 Paramètres d'entrée du modèle .....	128
5.7 Conclusion du chapitre .....	131

**Chapitre 6: Absorption spectroscopy measurements of resonant and metastable atom densities in atmospheric-pressure discharges using a low-pressure lamp as a spectral-line source and comparison with a collisional-radiative model.....133**

Mise en contexte .....	133
Abstract .....	135
6.1. Introduction .....	135
6. 2. Analytical description of the absorption method using a spectral-line source for the determination of metastable-state and resonant energy level densities .....	137
6.2.1. Absorption coefficient $k_v$ of a line .....	137
6.2.2 Determining the metastable and resonant atom densities from measured data ..	140
6.2.3 Global absorption coefficient $A_L$ .....	140
6.3. Experimental arrangement .....	144
6.4. Axial variation of the measured values of $\alpha$ , $\beta$ , $L$ and $A_L$ and ensuing axial density distribution of the $^3P_2$ metastable and $^3P_1$ resonant levels of the Ar $3p^54s$ configuration .....	148
6.4.1. Axial distribution of the $\alpha$ and $\beta$ coefficients .....	148
6.4.2. Distribution of the absorption length $L$ .....	151

6.4.3. Axial distribution of the global absorption coefficient $A_L$ .....	152
6.4.4. Axial density distribution of the $^3P_2$ (metastable) and $^3P_1$ (resonant) levels of the Ar $3p^54s$ orbital configuration .....	153
6.5. Comparison between measured and calculated atom densities of the $3p^54s$ configuration.....	155
6.5.1. Argon energy diagram and reactions considered in the model.....	155
6.5.2. Input parameters of the model .....	159
6.5.3. Balance equations for the model.....	160
6.5.4. Numerical results from the model.....	161
6.6 Summary, discussion and conclusion .....	166
Acknowledgments .....	167
References .....	168
6.7 Conclusion du chapitre.....	172
<b>Chapitre 7 : Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>173</b>
7.1 Conclusion générale.....	173
7.2 Perspectives .....	174
7.2.1 Contraction et filamentation .....	175
7.2.2 Décontraction et défilamentation .....	175
7.2.3 Propriétés des décharges entretenues à la pression atmosphérique .....	177
Annexe 7.1 : Contributions de l'auteur aux articles .....	181

## Liste des tableaux

Tableau 3.1: Processus collisionnels inclus dans le modèle. Le symbole X réfère au néon ou à l'argon.....	49
Tableau 3.2: Processus collisionnels du néon inclus dans le modèle. Les unités des coefficients de réactions à deux corps sont des $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ et à trois corps des $\text{cm}^6 \text{s}^{-1}$ . $T_g$ et $T_e$ sont en eV sauf $T_g(\text{K})$ et $T_e(\text{K})$ qui sont en kelvin. ....	62
Tableau 3.3: Processus collisionnels de l'argon inclus dans le modèle. Les unités des coefficients de réactions à deux corps sont des $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ et à trois corps des $\text{cm}^6 \text{s}^{-1}$ . $T_g$ et $T_e$ sont en eV sauf $T_g(\text{K})$ et $T_e(\text{K})$ qui sont en kelvin.....	63
Tableau 4.1: Comparaison de la variation radiale des paramètres caractéristiques du plasma pour les décharges diffuses et contractées.....	70
Tableau 4.2 : Taux de perte des particules chargées par recombinaison dissociative ( $\Gamma_{\text{RD}}$ ) et par diffusion ( $\Gamma_{\text{D}}$ ), calculé sur l'axe ( $r = 0$ ), dans le néon et l'argon à 915 MHz pour un tube de 3 mm de rayon interne et à une position axiale fixe $z = 110 \text{ mm}$ .....	90
Tableau 5.1: Énergie d'ionisation des gaz rares.....	105
Tableau 5.2 : Processus collisionnels inclus dans le modèle. Le symbole X réfère au néon ou à l'argon. Les unités de $k_{\text{IP}}$ et $k_{\text{TC}}$ sont $[\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$ et $T_g$ est en kelvin.....	124
Table 6.1: List of the elementary processes accounted for in the current collisional-radiative model for an argon discharge at atmospheric pressure. The temperatures are in eV except $T_e(\text{K})$ and $T_g(\text{K})$ that are in Kelvin. The units of the two and three-body reactions are respectively $[\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$ and $[\text{cm}^6 \text{s}^{-1}]$ .....	157

## Liste des figures

- Figure 1.1 : Enregistrements obtenus au moyen d'une caméra CCD de la partie supérieure (par rapport à l'applicateur de champs micro-ondes) d'une décharge d'onde de surface orientée verticalement dans le néon et l'argon, pour des tubes de rayon interne de  $R = 6$  et  $10$  mm et aux fréquences de  $915$  et  $2450$  MHz. Les bandes noires apparaissant vers la fin de la colonne de plasma diffus (pression =  $3$  Torr) sont dues à l'armature de la cage de Faraday entourant le tube à décharge.....5
- Figure 1.2 : (a) Intensité du champ électrique d'entretien (normalisée à la pression  $p$ ), (b) température électronique, (c) température du gaz et (d) produit de la densité électronique par le rayon interne  $R$  du tube à décharge en fonction du courant dans la colonne positive d'une décharge en courant continu dans l'argon, pour différentes valeurs du produit  $pR$  ( $R$  est constant) :  $100, 200, 300, 500$  et  $700$  Torr cm. D'après [13].....7
- Figure 1.3 : Distribution radiale de : (a) la température du gaz  $T_g$ , (b) de la température électronique  $T_e$ , (c) de la densité électronique  $n_e$  de la colonne positive d'une décharge en courant continu dans l'argon, pour un diamètre interne du tube a décharge de  $26$  mm, à une pression de  $20$  Torr et pour différentes valeurs du courant  $i$ . La contraction se manifeste à cette pression dès  $3 \cdot 10^{-2}$  A (intensité critique). Données extraites de [27].....9
- Figure 2.1 : Effet d'un champ électrique  $E$  agissant sur l'atome. De gauche à droite, respectivement:  $E = 0$ ,  $E = \text{const.}$  et  $E = \text{variable}$ , ions seuls d'abord puis, finalement, ions et électrons. D'après[18].....20
- Figure 2.2 : Spectre rotationnel de l'ion  $N_2^+$  dans un plasma de néon à  $915$  MHz entretenu dans un tube de  $3$  mm de rayon interne à la pression atmosphérique.....25
- Figure 2.3 : Spectre rotationnel du radical OH dans un plasma de néon à  $915$  MHz entretenu dans un tube de  $3$  mm de rayon interne à la pression atmosphérique. ....25
- Figure 2.4 : Diagramme de Boltzmann des états rotationnels du radical OH obtenu dans un plasma d'onde de surface de néon à la pression atmosphérique, pour un tube de  $3$  mm de diamètre à une fréquence de  $915\text{MHz}$ .....26

Figure 2.5: Schéma représentant la prise de mesure du profil latéral d'intensité $I_\lambda(x)$ (suivant une corde) utilisé pour la reconstruction, par inversion d'Abel, du profil radial d'intensité lumineuse. D'après [24].....	27
Figure 2.6 : Schéma du dispositif expérimental servant à produire la décharge à 915 MHz et à en ajuster les conditions opératoires.....	30
Figure 2.7: Schéma du dispositif expérimental servant à produire la décharge à 2450 MHz et à en ajuster les conditions opératoires.....	31
Figure 2.8 : Schéma du lanceur d'ondes de surface appelé surfatron (d'après [27]).....	33
Figure 2.9: Schéma du lanceur d'ondes de surface appelée surfaguide (d'après [27]).....	34
Figure 2.10 : Schéma du système de collection de l'émission du plasma suivant des cordes du tube à décharge dans un domaine spectral fixé par le monochromateur.....	35
Figure 2.11: Comparaison de la température de rotation mesurée latéralement suivant une corde passant par le diamètre du tube à partir du radical OH et de l'ion positif $N_2^+$ dans une décharge d'argon à 2450 MHz, pour un rayon interne du tube à décharge de 2 mm et pour une position axiale $z = 80$ mm.....	37
Figure 2.12 : Profils radiaux d'intensité d'émission normalisée de (a) l'ion moléculaire de l'azote et (b) du radical OH en fonction de la pression dans une décharge de Ar à 2450 MHz, pour un rayon interne du tube à décharge de 2 mm et à une position axiale $z = 80$ mm.....	37
Figure 3.1 : Représentation schématique du diagramme d'énergie de l'argon avec les processus collisionnels élémentaires considérés dans le modèle et identifiés par leurs coefficients de réaction. Les états d'énergie de la configuration X(s) et ceux de la configuration X(p) sont traités en bloc.....	49
Figure 3.2 : Schéma de principe de la formation d'une colonne de plasma entretenue par une onde électromagnétique de surface dans un tube diélectrique à partir d'un applicateur de champ à interstice de lancement (mode TM : symétrie azimutale)...	54
Figure 3.3 : Schéma de l'algorithme utilisé pour résoudre simultanément les équations du plasma et de l'onde.....	59
Figure 3.4: Distribution axiale, selon notre modèle, de la densité linéaire de puissance aux fréquences d'excitation de l'onde de surface de 915 et 2450 MHz, dans le néon et pour un rayon interne du tube à décharge de 3 mm.....	61

- Figure 4.1: Distributions radiales calculées dans le néon et l'argon de la densité électronique ((a) et (c)) ainsi que des températures du gaz et des électrons ((b) et (d)) à une fréquence d'excitation de l'onde  $f = 915$  MHz, pour un tube de 3 mm de rayon interne et une densité linéaire de puissance  $L = 6$  W/cm.....70
- Figure 4.2 : Taux de création ( $\Gamma_{oi}$ ,  $\Gamma_{si}$ ,  $\Gamma_{pi}$ ) et de perte ( $\Gamma_D$ ,  $\Gamma_{RD}$ ,  $\Gamma_{RTC}$  [ $\text{cm}^{-6}\text{s}^{-1}$ ]) des particules chargées dans le néon (a) et l'argon (b) calculés, sur l'axe, pour un tube de 3 mm de rayon interne, une fréquence de 915 MHz et une densité linéaire de puissance  $L = 6$  W/cm. Unités :  $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$  sauf pour la recombinaison à trois corps qui est en  $\text{cm}^{-6} \text{s}^{-1}$ . Les taux de création sont en bleu et ceux de pertes en rouge.....72
- Figure 4.3: Taux de population des niveaux excités des configurations X(s) ( $\Gamma_{os}$ ,  $\Gamma_{RD}$ ) et X(p) ( $\Gamma_{op}$ ,  $\Gamma_{sp}$ ) dans le néon et l'argon calculés, sur l'axe, pour une fréquence d'excitation de l'onde  $f = 915$  MHz, un tube de 3 mm de rayon interne et une densité linéaire de puissance  $L = 6$  W/cm. Les taux du néon sont en rouge et ceux de l'argon en bleu.....73
- Figure 4.4: Principaux processus collisionnels menant à la création et à la perte des particules chargées dans les décharges de Ne et Ar entretenues à la pression atmosphérique.....74
- Figure 4.5: Distribution radiale de la densité électronique  $n_e$ , des ions atomiques  $\text{Ar}^+$  et moléculaires  $\text{Ar}_2^+$  dans l'argon, calculée à 915 MHz pour un tube de 3 mm de rayon interne et une densité linéaire de puissance  $L = 6$  W/cm.....76
- Figure 4.6: Distribution radiale du taux de création ( $\Gamma_{CIA}$ ) et des taux de perte des ions moléculaires ( $\Gamma_{DIA}$  ;  $\Gamma_{DIE}$  ;  $\Gamma_{RD}$ ) dans une décharge d'argon calculée à 915 MHz, pour un tube de 3 mm de rayon interne et une densité linéaire de puissance  $L = 6$  W/cm.....77
- Figure 4.7: Distributions radiales calculées de la densité électronique  $n_e$  (a), de la température du gaz  $T_g$  (b), de la température électronique  $T_e$  (c) et de l'intensité normalisée  $|E|/|E_z(r=0)|$  du champ électrique (d), pour une décharge de néon à 915 MHz dans un tube de 3 mm de rayon interne, à différentes valeurs de la densité linéaire de puissance  $L$ . L'augmentation de  $L$  revient à accroître la distance axiale  $z$  de la tranche de plasma considérée par rapport à la fin de colonne,  $z = 0$ .....79



- Figure 4.8: Distributions radiales calculées de la densité électronique  $n_e$  (a), de la température du gaz  $T_g$  (b), de la température électronique  $T_e$  (c) et de l'intensité du champ électrique normalisée  $|E|/|E_z(r=0)|$  (d), pour une décharge de néon à 915 MHz dans un tube de 3 mm de rayon interne, à des valeurs de densité linéaire de puissance  $L$  beaucoup plus grandes qu'à la figure 4.7.....80
- Figure 4.9 : Profil radial de l'intensité totale du champ électrique  $|E|$  de l'onde de surface de mode TM et de ses composantes axiale  $|E_z|$  et radiale  $|E_r|$ , normalisées à  $|E_z(r=0)|$ , calculé dans une décharge de Ne entretenue à 915 MHz dans un tube de 3 mm de rayon interne et pour une densité linéaire de puissance  $L = 10$  W/cm ( $z = 22$  cm).....81
- Figure 4.10: Valeurs moyennes suivant la section radiale du tube en fonction de  $z$ : (a) de  $\overline{n_e}$  et du rapport  $\overline{v/\omega}$ ; (b) de la profondeur de pénétration  $\delta$ , calculées en maintenant soit  $\overline{n_e}$  fixe, soit  $\overline{v/\omega}$  fixe, pour une décharge de néon à 915 MHz dans un tube de 3 mm de rayon interne (mêmes conditions que pour la figure 4.7).....84
- Figure 4.11: Variation radiale : (a) de la densité électronique  $n_e$ , (b) de la température du gaz  $T_g$ , (c) de la température électronique  $T_e$  et (d) de l'intensité du champ électrique normalisée  $|E|/|E_z(r=0)|$  (d), distributions radiales calculées pour une décharge de néon aux fréquences d'excitation de l'onde de surface de 200, 915 et 2450 MHz à une position axiale  $z = 250$  mm et pour un rayon interne du tube à décharge de 3 mm.....86
- Figure 4.12: Valeurs calculées de  $\overline{n_e}$  et du rapport  $\overline{v/\omega}$  (a) et de la profondeur de pénétration  $\delta$  calculée exactement ou en maintenant soit  $\overline{n_e}$  fixe, soit  $\overline{v/\omega}$  fixe (b), en fonction de la fréquence d'excitation du champ électrique dans une décharge de néon entretenue à 915 MHz dans un tube de 3 mm de rayon interne et à une position axiale fixe de  $z = 250$  mm (mêmes conditions que pour la Figure 4.10).....88
- Figure 4.13: Variation radiale de la densité électronique  $n_e$  (a), de la température du gaz  $T_g$  (b), de la température électronique  $T_e$  (c) et du profil radial de l'intensité du champ électrique normalisée  $|E|/|E_z(r=0)|$  (d), calculée à 915 MHz pour une décharge de

néon et d'argon à une position axiale $z = 110$ mm et pour un rayon interne du tube à décharge de 3 mm.....	90
Figure 4.14: Variations radiales calculées dans le néon et dans l'argon des paramètres du plasma suivant la prise en compte ou non de la contribution de la configuration X(p) à la cinétique d'excitation/ionisation. Densité électronique $n_e$ dans le néon (a) et l'argon (b) ainsi que température du gaz $T_g$ (c) et température électronique $T_e$ (d) dans le néon et l'argon, à une densité linéaire de puissance $L = 6$ W/cm dans un tube à décharge de rayon interne 3 mm et à une fréquence d'excitation du champ électrique $f = 915$ MHz.....	92
Figure 4.15: Comparaison des distributions radiales théoriques et expérimentales de la densité électronique (a, b, et c) et de leurs profils (d) à plusieurs positions axiales $z$ dans le néon à 915 MHz, pour un rayon interne du tube à décharge de 3 mm.....	94
Figure 4.16: Comparaison expérience-théorie (a) des distributions radiales de la température du gaz et (b) de leur profil dans le néon à 915 MHz et pour un rayon interne du tube à décharge de 3 mm.....	95
Figure 4.17: Comparaison des distributions radiales théoriques et expérimentales de la densité électronique dans le néon à 2450 MHz, pour un rayon interne du tube à décharge de 3 mm et à différentes positions axiales $z$ .....	96
Figure 4.18: Comparaison du profil radial théorique et expérimental de la densité électronique dans le néon à 2450 MHz, pour un rayon interne du tube à décharge de 3 mm et à une position axiale $z = 75$ mm.....	96
Figure 4.19: Comparaison des distributions radiales théoriques et expérimentales de la température du gaz dans le néon à 2450 MHz, à trois positions axiales, pour un rayon interne du tube à décharge de 3 mm.....	97
Figure 4.20: Distribution radiale de la température rotationnelle du radical OH à une position axiale $z = 110$ mm, pour un rayon interne du tube à décharge de 3 mm et aux fréquences d'excitation du champ électrique de 915 et 2450 MHz.....	97
Figure 4.21 : Distributions axiales calculées et mesurées de la densité électronique moyenne (a) et du rayon de la colonne de plasma (b) dans une décharge d'argon à 915 MHz entretenue à la pression atmosphérique.....	98
Figure 4.22 : Profil radial expérimental de la densité électronique obtenu de l'élargissement Stark de $H_\beta$ et profil radial expérimental de l'intensité d'émission de la raie $H_\beta$ dans	

le néon, pour un tube de rayon interne 3 mm, à la position axiale  $z = 110$ - $115$  mm et pour deux valeurs de la fréquence d'excitation du champ HF : 915 MHz (a) et 2450 MHz(b).....100

Figure 5.0: Evolution du rayon du plasma dans une décharge Ne/Ar en fonction du pourcentage d'argon ajouté au néon, à une position axiale fixe  $z = 110$  mm. La décharge a été créée dans un tube de 3 mm de rayon interne à la pression atmosphérique et à une fréquence d'excitation de l'onde de 915 MHz.....106

Figure 5.1: Photos of surface-wave tubular discharges, oriented vertically, sustained at atmospheric pressure at 915 MHz in a  $R=6$  mm tube under a 0.5 standard liter/minute (slm) gas flow, showing the continuous transformation of a contracted pure Ne discharge into a non-contracted argon discharge upon addition of a small percentage of argon ( $\leq 1\%$ ). For a given plasma length, under the present operating conditions, approximately 3 times more power is required for the pure Ne discharge than for the pure Ar one.....111

Figure 5.2: Photos of surface-wave tubular discharges at atmospheric pressure ( $R=10$  mm,  $f=2450$  MHz, flow= $0.5$  slm), showing the transformation of a pure Ne filamentary discharge into a homogeneous argon discharge as  $0.3\%$  Ar has been added to it.....112

Figure 5.3: Experimental radial profiles of the emitted-light total intensity in a discharge of pure Ne, and when adding to it traces of either Ar, Kr or Xe ( $R=6$  mm,  $f=915$  MHz at a fixed axial position  $z = 70$  mm from the column end). The displayed percentages of the added rare gas correspond to maximum radial expansion of the plasma. The recorded intensities are normalized at unity.....113

Figure 5.4: Emission intensity between 580 and 840 nm, corrected for the spectral response of the spectrograph, from a Ne+ $0.3\%$ Ar mixture (a) along the discharge-tube diameter cord, (b) along a cord located 3 mm away from it, and (c) from a Ne+ $0.6\%$ Ar mixture along a diameter cord. The discharges are sustained at atmospheric pressure under a 0.5 slm flow, with  $R=6$  mm,  $f=915$  MHz and  $z = 110$  mm (position from columnend).....114

Figure 5.5:  $\text{Ne}^+$ ,  $\text{Ne}_2^+$ ,  $\text{Ar}^+$  and  $\text{Ar}_2^+$  concentrations calculated for a Ne/Ar mixture discharge at atmospheric pressure. The values of  $n_e$  and  $T_g$  are those obtained

- experimentally at the discharge axis of the Ne/Ar mixture (over the 0-1%Ar range) with  $f = 915$  MHz,  $R = 6$  mm and  $z = 110$  mm.....118
- Figure 5.6 : Ambipolar diffusion and recombination reaction rates in a Ne/Ar mixture at atmospheric pressure: dissociative recombination of molecular ions,  $\Gamma_{dis}$ , three-body recombination of atomic ions,  $\Gamma_{3br}$  and ambipolar diffusion,  $\Gamma_{diff}$ .....119
- Figure 5.7 : Représentation schématique du diagramme d'énergie d'un mélange néon-argon avec les processus collisionnels élémentaires considérés dans le modèle et désignés par leurs coefficients de réaction. Les états d'énergie des configurations s sont traités en bloc.....124
- Figure 5.8 : Variation de la mobilité réduite des ions atomiques d'argon  $\mu_{Ar^+ / NeAr}$  dans un mélange Ne/Ar en fonction du pourcentage d'argon ajouté au néon. Les droites en pointillé indiquent la valeur de la mobilité des ions atomiques d'Ar dans le Ne pur  $\mu_{Ar^+ / Ne}$ , la mobilité des ions atomiques de Ne dans le Ne pur  $\mu_{Ne^+ / Ne}$  et la mobilité des ions atomiques d'Ar dans l'Ar pur  $\mu_{Ar^+ / Ar}$ .....127
- Figure 5.9: Variation de la densité électronique mesurée suivant une corde passant par le diamètre d'une décharge Ne/Ar lorsque le pourcentage d'argon ajouté au néon varie de (a) 0 à 100 % et (b) de 0 à 2%. Les mesures ont été réalisées à une position axiale fixe  $z = 110$  mm à une fréquence de 915 MHz et pour un tube de rayon interne 6 mm.....129
- Figure 5.10: Évolution de la température du gaz dans une décharge Ne/Ar lorsque le pourcentage d'argon ajouté au néon varie de 0 à 100 %, à une fréquence de 915 MHz, pour un tube de rayon interne 6 mm et à une position axiale fixe  $z = 110$  mm. La température du gaz a été mesurée suivant une corde qui passe par le diamètre de la décharge à partir des spectres ro-vibrationnels de  $N_2^+$ .....130
- Figure 5.11: Distribution radiale de la température du gaz mesurée à partir des spectres ro-vibrationnels du radical OH dans une décharge créée dans du néon pur et dans un mélange Ne+0.3%Ar, à une fréquence de 915 MHz, pour rayon interne du tube à décharge de 4 mm et à une position axiale fixe  $z = 110$  mm.....130
- Fig. 6.1. Calculated global absorption coefficient  $A_L$  as a function of  $k_0L$  for a Gauss and a Voigt profile at different values of  $\alpha$  for fixed  $\beta$  (a) and at various  $\beta$  values for fixed  $\alpha$  (b). The selected values of the  $\alpha$  and  $\beta$  coefficients are in the range of those obtained from measurements in section 6.4.1.....143

- Fig.6.2. Experimental arrangement (see text for details).....145
- Fig. 6.3. Measured values of the global-absorption coefficient  $A_L$  as functions of axial position, obtained with and without using a lock-in amplifier for a Ne line and two Ar lines (a strong and a weak oscillator strength  $f$ ): (a) at atmospheric pressure; (b) at 3 Torr (no plasma contraction). The lock-in measurements are represented by curves (data points not shown) while the data points correspond to the values obtained without the lock-in. The inner diameter of the collimator used is 1.8 mm, except in the one case identified as such in Fig. 6.3 (a). The discharges are sustained by a surface wave generated at 915 MHz in a 3 mm inner radius tube. Microwave power is adjusted to achieve in both cases the same plasma column length of 150 mm.....147
- Fig. 6.4. Example of a scan of the 763.51 nm emitted line intensity of the plasma ( $z = 20$  mm) and the lamp. The width of the entrance and exit slits are set at 10  $\mu\text{m}$ . Fitting of the plasma spectral line with a Voigt function is achieved with a correlation factor exceeding 99.9 %.....148
- Fig. 6.5. Half-width of the Lorentzian and Gaussian components of the Voigt profile of the Ar I 763.51 and 738.39 nm lines after its deconvolution. Slit width is set at 10  $\mu\text{m}$ . Also shown is the Doppler half-width inferred from the measured gas temperature (Fig. 6.12 and equation (4)).....149
- Fig. 6.6. Axial distribution of the (a)  $\alpha$  and (b)  $\beta$  coefficients for the Ar I 763.51 nm ( $^3P_2$ ) and 738.39 nm ( $^3P_1$ ) lines in a surface-wave discharge sustained at atmospheric pressure in a tube of 3 mm inner radius and at a field frequency of 915 MHz under an argon flow rate of 250 sccm.....150
- Fig. 6.7. Lateral distribution of the normalized global absorption coefficient  $A_L$  for the 763.51 nm ( $^3P_2$ ) spectral line in a surface-wave discharge sustained at atmospheric pressure in a tube of 3 mm inner radius, at a field frequency of 915 MHz under an argon flow rate of 250 sccm and at axial position  $z = 110$  mm.....151
- Fig. 6.8. Axial distribution of the absorption length  $L$  for the Ar I 763.51 nm ( $^3P_2$ ) and 738.39 nm ( $^3P_1$ ) lines and of the plasma diameter in a surface-wave discharge sustained at atmospheric pressure in a tube of 3 mm inner radius and at a field

- frequency of 915 MHz under an argon flow rate of 250 sccm. The plasma glow diameter has been taken as the half-width of the  $H_{\beta}$  line lateral profile.....152
- Fig. 6.9. Axial distribution of the global absorption coefficient  $A_L$  for the Ar I 763.51 nm ( $^3P_2$ ) and 738.39 nm ( $^3P_1$ ) lines in a surface-wave discharge sustained at atmospheric pressure in a tube of 3 mm inner radius and at a field frequency of 915 MHz under an argon flow rate of 250 sccm.....153
- Fig. 6.10. Axial density distribution of the  $^3P_2$  (metastable) and  $^3P_1$  (resonant) energy levels of the Ar  $3p^54s$  orbital configuration in a surface-wave discharge sustained at atmospheric pressure in a tube of 3 mm inner radius and at a field frequency of 915 MHz under an argon flow rate of 250 sccm. The error bars correspond to the standard deviation obtained over 5 independent measurements. (a) The absorption length  $L$  is the half-width of the measured lateral profile of  $A_L$  (Fig. 6.7); (b) the absorption length is assumed to be equal to the plasma diameter.....154
- Fig. 6.11. Schematic diagram of the argon-atom energy levels as considered in the global model together with the energy level of the argon molecular ion in its ground state. The solid and dash arrows indicate respectively the collisional and radiative processes taken into account in the balance equations of charged particles.....156
- Fig. 6.12. Measured axial distribution of electron density and gas temperature in a surface-wave discharge sustained at atmospheric pressure in a tube of 3 mm inner radius and at a field frequency of 915 MHz under an argon flow rate of 250 sccm.....159
- Fig. 6.13. Comparison between measured and calculated axial distribution densities of the levels of the Ar  $3p^54s$  configuration taken as a block in a surface-wave discharge sustained at atmospheric pressure in a tube of inner radius 3 mm and at a field frequency of 915 MHz under an argon flow rate of 250 sccm.....162
- Fig. 6.14. (a) Measured and calculated Ar(4s) densities and (b) calculated  $T_e$  values, as functions of axial position, when ignoring in the global model: 1) resonant radiative losses and Ar(4p) energy levels; 2) Ar(4p) energy levels alone; 3)  $Ar_2^+$  ground-state molecular ions. The discharge is sustained at atmospheric pressure by propagation of a surface wave in a tube of inner radius 3 mm and at a field frequency of 915 MHz under an argon flow rate of 250 sccm.....164
- Fig. 6.15. Axial profiles of measured electron density  $n_e$  and calculated densities of the Ar(4s) and Ar(4p) atoms and of  $Ar^+$  and  $Ar_2^+$  ions in a surface-wave discharge

sustained at atmospheric pressure in a tube of inner radius 3 mm and at a field frequency of 915 MHz under an argon flow rate of 250 sccm.....165

Figure 7.1: Intensité d'émission normalisée mesurée en fonction de la position axiale à pression réduite (5 Torr) pour diverses valeurs de puissance absorbée dans la colonne de plasma : (a) pour une raie faiblement auto-absorbée (549.6 nm) ; (b) pour une raie plus fortement absorbée (763.51 nm). L représente ici la longueur de la colonne de plasma et P la puissance.....178

Figure 7.2: Intensité d'émission normalisée mesurée en fonction de la position axiale à la pression atmosphérique (760 Torr) pour diverses valeurs de puissance absorbée dans la colonne de plasma : (a) pour une raie faiblement auto-absorbée (549.6 nm) ; (b) pour une raie plus fortement absorbée (763.51 nm). L représente ici la longueur de la colonne de plasma et P la puissance.....180

## Liste des notations et symboles

### Acronymes

CC	Courant Continu
FDEE	Fonction de Distribution en Énergie des Électrons
ETC	Équilibre Thermodynamique Complet
ETL	Équilibre Thermodynamique Local
ETLp	Équilibre Thermodynamique Local Partiel
HF	Haute Fréquence
CCD	<i>Charge Coupled Device</i>
ICCD	<i>Intensified Charge Coupled Device</i>
POS	Plasma d'onde de surface
ICP	<i>Inductively Coupled Plasma</i>
PA	Pression atmosphérique

### Symboles latins

$A_L$	<i>Global absorption coefficient</i>
$A_{J,J'}^{v,v'}$	Probabilité de transition spontanée de $(J,v) \rightarrow (J',v')$
$Ar^+$	Densité des ions atomiques d'argon
$Ar_2^+$	Densité des ions moléculaires d'argon



$c$	Vitesse de la lumière dans le vide
$D$	Coefficient de diffusion
$E$	Intensité du champ électrique
$E_z$	Intensité de la composante axiale du champ électrique
$E_r$	Intensité de la composante radiale du champ électrique
$E_v$	<i>Frequency distribution of the incident radiation</i>
$E_{\text{diss}}$	Energie de dissociation des ions moléculaires
$e$	Charge élémentaire
$f$	Fréquence de l'onde de surface
$F(u)$	Fonction Maxwellienne de distribution en énergie
$g$	<i>Escape factor</i>
$g_d$	<i>Escape factor for pure Doppler broadening</i>
$g_c$	<i>Escape factor for pure collision broadening</i>
$g_{cd}$	<i>Escape factor for the combined action of Doppler and collision broadenings</i>
$g_i$	Pois statistique d'un état excité
$H_\Phi$	Composante transversale du champ magnétique
$h$	Constant de Planck
$i$	Intensité du courant
$I$	Intensité lumineuse totale
$I_0$	<i>Total-line incident intensity</i>

$I_t$	<i>Total-line transmitted intensity</i>
$I_{H\beta}$	Intensité de la raie $H\beta$
$I_{J,J'}$	Intensité du niveau rotationnelle
$I_\lambda(x)$	Intensité latérale intégrée
$I_\lambda(r)$	Intensité radiale
$J$	Nombre quantique de rotation
$J'$	Nombre quantique de rotation
$k$	Nombre d'onde axial complexe
$k_{ij}$	Coefficient de réaction
$k_B$	Constante de Boltzmann
$k_\nu$	<i>Absorption coefficient of a line</i>
$k_0$	<i>Absorption coefficient at the centre frequency of the line</i>
$L$	Densité linéaire de puissance
$L$	<i>Absorption length</i>
$M$	Masse de l'atome en unité de masse atomique
$m_e$	Masse de l'électron
$N_1$	<i>Density of metastable or resonant atoms</i>
$N_J^\nu$	Densité de l'espèce émettrice dans l'état $(J, \nu)$
$n_e$	Densité électronique
$\overline{n_e}$	Densité électronique moyenne

$P$	Puissance absorbée par le plasma
$p$	Pression de la décharge
$Q_{\text{rot}}$	Fonction de partition rotationnelle
$Q_{\text{vib}}$	Fonction de partition vibrationnelle
$\text{Ne}^+$	Densité des ions atomiques de néon
$\text{Ne}_2^+$	Densité des ions moléculaires de néon
$R$	Rayon interne du tube à décharge
$r$	Position radiale
$T_e$	Température électronique
$T_g$	Température du gaz
$T_{\text{rot}}$	Température de rotation
$u_e$	Température des électrons en eV
$v$	Nombre quantique de vibration
$v'$	Nombre quantique de vibration
$x$	Position latérale
$X$	Densité des neutres à l'état fondamental (Ne ou Ar)
$X(s)$	Densité des états excités neutres de la configuration $np^5(n+1)s$ ( $n = 2$ pour le Ne et $3$ pour l'Ar)
$X(p)$	Densité des états excités neutres de la configuration $np^5(n+1)p$ ( $n = 2$ pour le Ne et $3$ pour l'Ar)
$X^+$	Densité des ions atomiques (Ne ou Ar)

$X_2^+$	Densité des ions moléculaires (Ne ou Ar)
$X^m$	<i>Atoms in a metastable-state</i>
$X^*$	États excités
$Z_{\text{Ne}^+}$	Fonction de partition des $\text{Ne}^+$
$Z_{\text{Ne}}$	Fonction de partition des Ne
$z$	Distance axiale

## Symboles grecs

$\alpha$	Coefficient d'atténuation de l'onde
$\alpha_{1/2}(\text{H}_x)$	Largeur réduite du profil Stark pour une raie Balmer donnée
$\beta$	Nombre d'onde
$\beta_0$	Nombre d'onde dans le vide
$\Gamma$	Taux de réaction
$\delta$	Profondeur de pénétration du champ électromagnétique
$\Delta\lambda_D$	Largeur spectrale à mi-hauteur du profil Doppler
$\Delta\lambda_S$	Largeur spectrale à mi-hauteur du profil Stark
$\Delta E_I$	Abaissement du potentiel d'ionisation de l'atome neutre considéré
$\varepsilon_0$	Permittivité diélectrique du vide
$\varepsilon_p$	Permittivité plasma

$\epsilon_d$	Permittivité du tube diélectrique
$\epsilon_v$	Permittivité dans le vide
$\epsilon_J^v$	Énergie du niveau rotationnel
$\lambda$	Longueur d'onde
$\lambda_e$	Conductivité thermique des électrons
$\lambda_g$	Conductivité thermique des atomes et des ions
$\lambda_D$	Longueur de Debye
$\lambda_0$	Longueur d'onde centrale de la raie d'émission
$\Lambda$	Longueur de diffusion
	Mobilité des ions

## Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier vivement et exprimer ma profonde reconnaissance à mon directeur de recherche le Professeur Michel Moisan, pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant dans son groupe. Son soutien, ses conseils, sa rigueur scientifique et l'intérêt constant qu'il a manifesté envers ce travail ont été essentiels à sa réalisation.

Je ne remerciais jamais assez le Dr Yassine Kabouzi qui m'a initié au domaine de la physique des plasmas. Sa compréhension, sa patience, ses explications et son appui constant pendant une partie de la réalisation de ces travaux ont été fondamentaux. Ce fut un vrai plaisir que de travailler à tes côtés.

J'aimerais également remercier la Professeure Joëlle Margot pour avoir accepté de présider le jury de ce travail ainsi que pour les nombreuses conversations sur la physique des plasmas.

Je souhaite exprimer mes remerciements aux Professeurs Sylvain Coulombe et Jayr de Amorim Filho d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Mes sincères remerciements vont également à la Dre Danielle Kéroak pour sa gentillesse, disponibilité et son appui logistique.

Je ne saurais passer sous silence la qualité exceptionnelle du travail technique de Jean-Sébastien Mayer. Sa compétence m'a permis d'effectuer les montages expérimentaux de ce travail dans les meilleures conditions.

Je remercie tous les membres du Groupe de physique des plasmas présents et passés qui ont fait que mon séjour à l'Université de Montréal fut très agréable.

## Introduction

Les plasmas entretenus à des pressions supérieures à environ 10 Torr sont plus inhomogènes que ceux à pressions plus faibles, le volume du plasma ne remplissant plus totalement l'enceinte qui le contient. Une telle diminution de volume lorsque la pression de la décharge augmente est connue depuis les années 60 et appelée phénomène de contraction. Dans le cas de décharges micro-ondes (MO), si l'on accroît suffisamment le rayon du tube à décharge ou la fréquence du champ électromagnétique (EM), le filament de plasma contracté laisse la place à plusieurs filaments de plus petit diamètre, phénomène que nous avons qualifié de filamentation de la décharge. Dans nombre d'applications recourant aux plasmas produits à pressions élevées (destruction de gaz à effet de serre, analyse chimique, synthèse de gaz), ces effets de contraction et de filamentation constituent un frein à leur efficacité dont il serait intéressant de s'affranchir.

Pour éliminer ou, tout au moins, réduire la contraction et la filamentation, il convient d'abord d'identifier les mécanismes intervenant dans ces phénomènes afin, si possible, de mieux les contrôler. Dans cette perspective, deux modèles avaient été élaborés antérieurement à nos travaux pour expliquer la contraction radiale de la décharge. Une première description considère que les collisions électron-électron et leur influence sur la fonction de distribution en énergie des électrons constituent le facteur déterminant dans l'apparition de ce phénomène. Le second modèle suppose que la distribution non uniforme de la température du gaz et son effet sur la concentration des ions moléculaires du plasma se trouvent à l'origine de la contraction radiale de la décharge.

Dans ce travail, nous fondant sur des observations expérimentales, nous avons privilégié la seconde description pour développer un modèle auto-cohérent dans lequel les décharges micro-ondes sont entretenues par des ondes de surface, dans le néon et l'argon à la pression atmosphérique. Ce modèle nous a permis de préciser la cinétique (création et perte des particules chargées) de ces décharges et d'expliciter les processus par lesquels la contraction et la filamentation ont lieu. Suite à la compréhension des phénomènes de contraction et de filamentation, nous avons élaboré une méthode de décontraction et de

défilamentation. Cette technique consiste à ajouter à une décharge de gaz rare contractée ou filamentée des traces ( $<1\%$ ) d'un autre gaz rare de plus faible potentiel d'ionisation. Ainsi, en additionnant à une décharge de Ne contractée ou filamentée un pourcentage bien déterminé soit d'Ar, de Kr ou de Xe, la décharge remplit complètement la section radiale du tube qui la contient. Pour déterminer les mécanismes responsables de la décontraction, nous avons conçu, pour le cas d'un mélange Ne/Ar, un modèle fondé sur le rôle des ions moléculaires dans l'apparition de la contraction, nous permettant non seulement de comprendre la cinétique du phénomène d'expansion, mais aussi d'apporter une preuve en faveur de la théorie du chauffage non uniforme associée aux ions moléculaires.

Nos études sur la contraction et la décontraction indiquent que les états métastables jouent un rôle essentiel dans la description de ces deux phénomènes d'où l'importance d'effectuer la mesure de leur densité. La méthode de mesure des états métastables et résonnants par absorption optique au moyen d'une lampe spectrale n'avait jusqu'à maintenant été développée que pour des plasmas entretenus à des pressions inférieures à 10 Torr. Dans la dernière partie de ce travail, nous exposons les éléments de cette méthode pour le cas des décharges créées à pressions élevées, incluant la pression atmosphérique.

Le présent mémoire comporte 7 chapitres. Dans le premier, nous rappelons les principales caractéristiques des décharges contractées et nous effectuons une revue de la littérature scientifique en examinant les deux types de modèle proposés pour expliquer la contraction. Au chapitre 2, nous décrivons le dispositif expérimental utilisé ainsi que les méthodes de diagnostic employées pour déterminer les propriétés du plasma. Le chapitre 3 présente les bases analytiques du modèle auto-cohérent développé pour une décharge micro-ondes entretenue à la pression atmosphérique dans le néon et l'argon. Au chapitre 4, à l'aide de notre modèle, nous analysons les mécanismes responsables de la contraction et nous en effectuons une étude en fonction de la fréquence du champ électromagnétique, suivie d'une comparaison entre les décharges de Ne et d'Ar. Dans le chapitre 5, nous décrivons les phénomènes de décontraction et de défilamentation ainsi que les mécanismes à l'origine de la décontraction. Pour compléter notre étude, le chapitre 6 expose notre méthode de mesure des états métastables par absorption optique dans des décharges



entretenues à des pressions élevées. Enfin, le chapitre 7 contient une conclusion générale accompagnée de recommandations pour la suite éventuelle de nos travaux.

# Chapitre 1 : La contraction des décharges : présentation du phénomène et revue bibliographique

Dans ce chapitre, nous commencerons par définir le phénomène de contraction de la décharge. Ensuite, nous en examinerons les propriétés en nous appuyant sur les décharges contractées en courant continu car la plupart des études sur ce sujet a été réalisée dans ce type de décharge. Pour terminer, nous examinerons les modèles proposés dans la littérature pour expliquer le phénomène de contraction.

## 1.1 État contracté et état diffus d'une décharge électrique

Les décharges entretenues à pression réduite ( $p < 5$  Torr) par un champ électrique sont relativement homogènes et remplissent entièrement le volume de l'enceinte qui les contient [1-5]. On désigne habituellement ces décharges sous le nom de décharges luminescentes : pour notre part, nous utiliserons plutôt le terme décharge diffuse pour l'opposer à celui de décharge contractée. Dans le cas où celle-ci est tubulaire, le plasma, tel que déterminé par sa partie luminescente, occupe la totalité de la section radiale du tube. Ceci est lié au fait que les particules chargées créées en un point du plasma ne se recombinent pas nécessairement à cet endroit par suite de la diffusion de ces particules en direction de la paroi. Lorsque la pression augmente suffisamment, la partie luminescente de la décharge n'occupe plus la totalité de l'enceinte qui la contient, ce qui nous fait dire que la décharge s'est contractée [1-3]. Dans ce cas, la perte des particules chargées a lieu par recombinaison en volume : une particule chargée créée en un point du plasma se recombine en ce même point, sans pouvoir se rendre jusqu'à la paroi de l'enceinte à décharge. En plus de la contraction, les décharges entretenues par des champs de haute fréquence peuvent être affectées par la filamentation qui est la séparation de la colonne de plasma contractée en plusieurs filaments de plus petit diamètre [6-12]. Ce phénomène apparaît en augmentant la fréquence du champ micro-ondes ou le rayon du tube à décharge [6].

La figure 1.1 présente des photos de décharges micro-ondes à onde de surface, selon le cas diffuses, contractées ou filamentées. Nous pouvons observer que le degré de contraction et de filamentation de la décharge dépend du type de gaz : celui-ci augmente lorsque la conductivité thermique du gaz décroît [6]. Ainsi, l'argon de plus faible conductivité thermique que le néon présente un degré de contraction et de filamentation plus important.

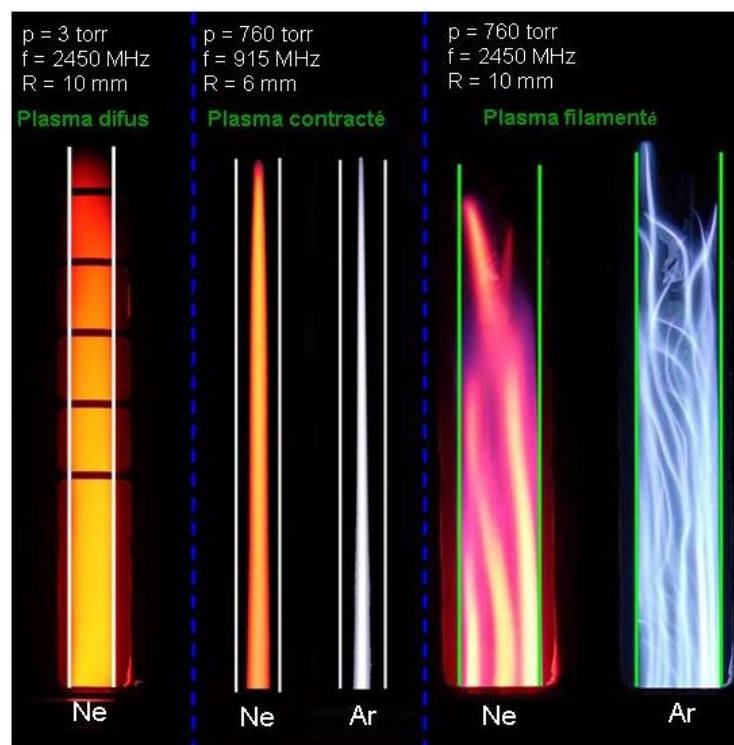


Figure 1. 1: Enregistrements obtenus au moyen d'une caméra CCD de la partie supérieure (par rapport à l'applicateur de champs micro-ondes (situé en bas de la photo)) d'une décharge d'onde de surface orientée verticalement dans le néon et l'argon, pour des tubes de rayon interne de  $R = 6$  et  $10$  mm et aux fréquences de  $915$  et  $2450$  MHz. Les bandes noires apparaissant vers la fin de la colonne de plasma diffus (pression =  $3$  Torr) sont dues à l'armature de la cage de Faraday entourant le tube à décharge.

## 1.2 Contraction des décharges alimentées en courant continu

Nous passons maintenant en revue les propriétés des décharges contractées telles que rapportées dans la littérature scientifique. Le phénomène de contraction apparaît dans les décharges entretenues en courant continu, radio-fréquence et micro-ondes. Cependant, les résultats et conclusions présentés portent sur les décharges en courant continu puisque la plupart des études expérimentales et des modèles théoriques publiés vise la colonne positive de telles décharges [13]-[30].

Nous commençons par caractériser le passage de l'état diffus à l'état contracté d'une décharge de gaz rare en courant continu lorsque le courant ou la pression augmentent. Pour ce faire, la figure 1.2 montre l'évolution des paramètres du plasma ( $n_e$ ,  $T_g$  et  $T_e$ ) ainsi que l'intensité du champ électrique  $E$  mesurés sur l'axe de la décharge en fonction du rapport intensité du courant/rayon ( $i/R$ ) et à diverses valeurs du produit pression-rayon ( $pR$ ) [13]. Nous observons (figure 1.2 (a)) que la valeur de l'intensité du champ  $E$  décroît brusquement lorsqu'on atteint une valeur de courant déterminée. Cette forte diminution de  $E$  nous indique que la décharge passe de l'état diffus à l'état contracté [13-15]. La valeur du courant à laquelle se produit cette transition reçoit le nom de courant critique et sa valeur diminue au fur et à mesure que la pression augmente. On remarque également que l'intensité du champ  $E$  présente une hystérésis [13-15]: l'intensité de  $E$  prend des valeurs différentes selon que l'on passe de l'état diffus à l'état contracté ou inversement. Soulignons, toutefois, que cette hystérésis n'a été observée que dans les décharges de gaz rares [24]. De la même façon que  $E$ , les valeurs des paramètres du plasma ( $n_e$ ,  $T_g$  et  $T_e$ ) varient abruptement lorsque se produit la transition de l'état diffus à l'état contracté : la densité électronique (figure 1.2 (d)) et la température du gaz (figure 1.2 (c)) augmentent alors que la température électronique (figure 1.2 (b)) diminue.

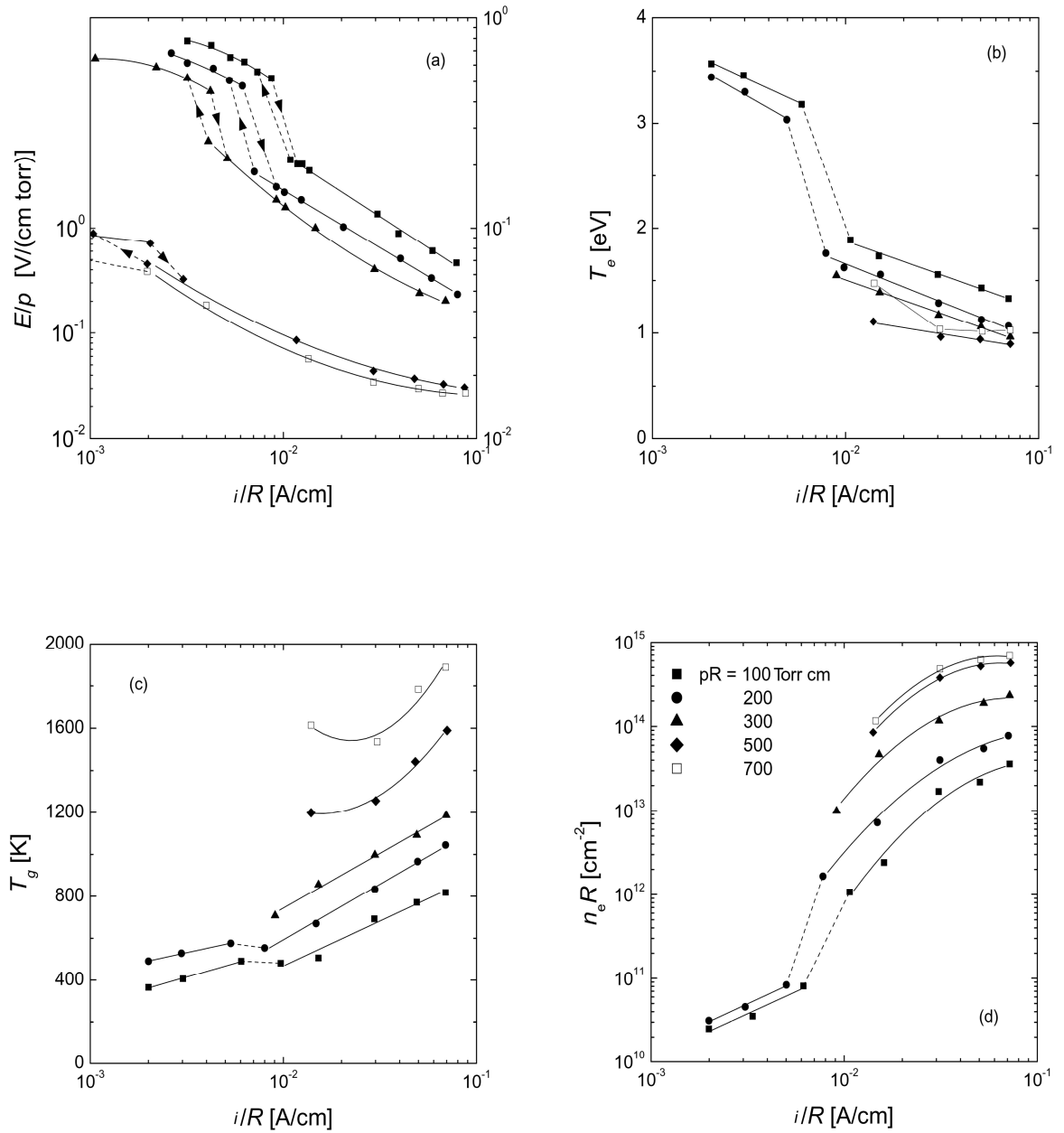


Figure 1. 2: (a) Intensité du champ électrique d'entretien (normalisée à la pression  $p$ ), (b) température électronique, (c) température du gaz et (d) produit de la densité électronique par le rayon interne  $R$  du tube à décharge en fonction du courant dans la colonne positive d'une décharge en courant continu dans l'argon, pour différentes valeurs du produit  $pR$  ( $R$  est constant) : 100, 200, 300, 500 et 700 Torr cm. D'après [13].

Nous allons maintenant analyser la variation radiale des paramètres du plasma lors du passage de l'état diffus à l'état contracté. Ainsi, la figure 1.3 montre les distributions radiales de  $T_g$ ,  $T_e$  et  $n_e$  à plusieurs valeurs de l'intensité du courant  $i$  dans une décharge d'argon à une pression de 20 Torr [27]. L'état diffus est présent lorsque le courant est de  $i \leq 5-15 \times 10^{-3}$  A alors que la décharge se trouve contractée au-delà du courant critique  $i \geq 3 \times 10^{-2}$  A. La transition de l'état diffus à celui de contracté est caractérisée par l'apparition d'un gradient radial de  $T_g$  (figure 1.3 (a)). La température du gaz et son gradient croissent au fur et à mesure que l'intensité du courant augmente, suggérant que le chauffage non uniforme est lié à l'état contracté. Par ailleurs, dans l'état diffus, à faible courant (faible densité électronique),  $T_e$  présente un profil radial constant suivant la section de la colonne (figure 1.3 (b)), en accord avec le fait que l'intensité du champ  $E$  est radialement uniforme. Les mécanismes de transport radial d'énergie des électrons (conductivité thermique des électrons) et des particules chargées (diffusion ambipolaire) sont prépondérants dans l'état diffus. À l'inverse, dans l'état contracté, la distribution radiale de  $T_e$  est inhomogène, ce qui est attribuable à la prédominance de la recombinaison en volume par rapport au transport radial des particules chargées. En effet, les pertes des particules chargées sont alors locales (les particules chargées sont perdues à l'endroit même du rayon de la décharge où elles ont été créées) et dépendent des valeurs locales des paramètres du plasma. Il est généralement accepté que la contraction se manifeste uniquement lorsque les pertes de particules chargées sont contrôlées par recombinaison en volume.

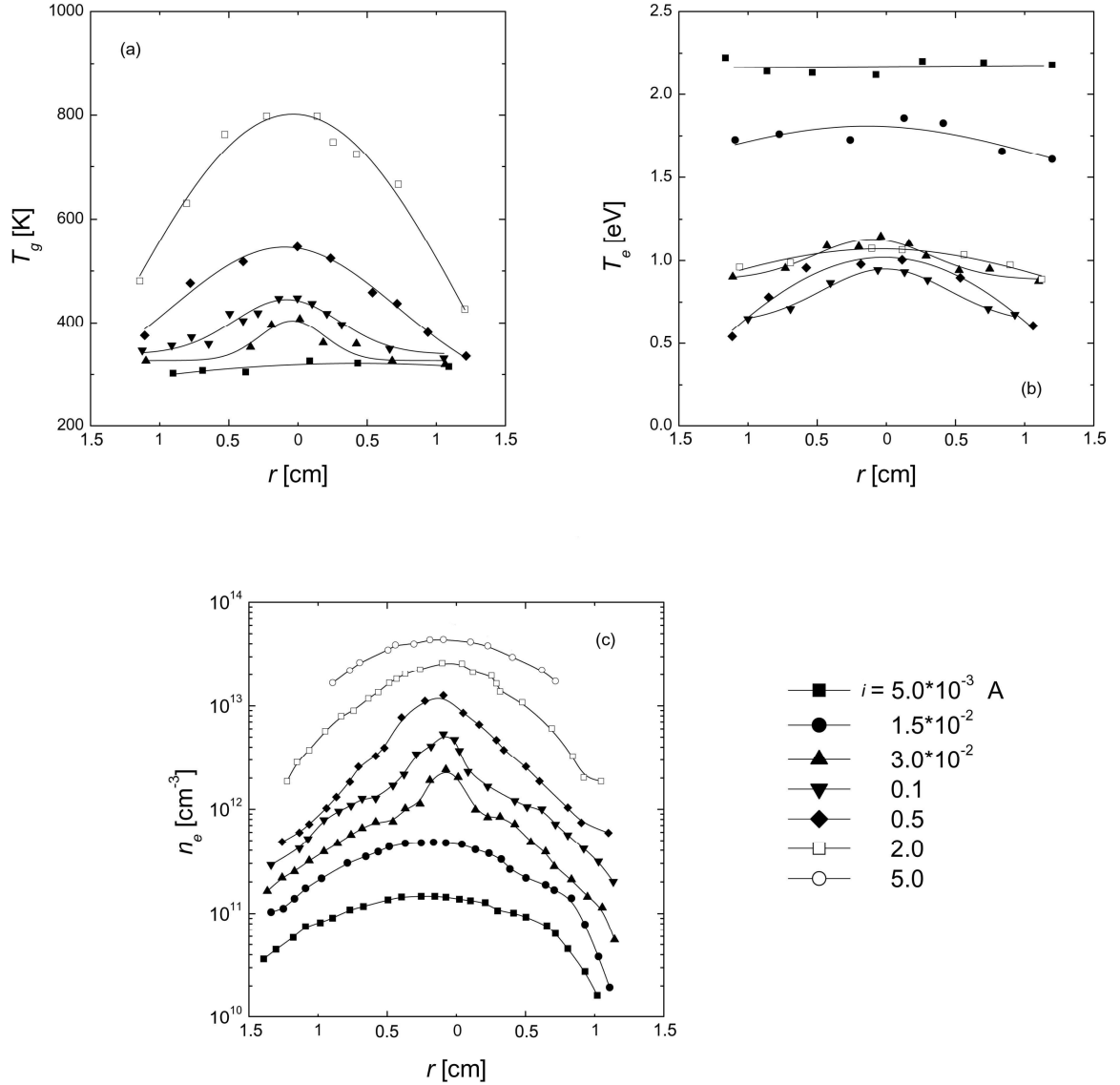


Figure 1. 3 : Distribution radiale de : (a) la température du gaz  $T_g$ , (b) de la température électronique  $T_e$ , (c) de la densité électronique  $n_e$  de la colonne positive d'une décharge en courant continu dans l'argon, pour un diamètre interne du tube a décharge de 26 mm, à une pression de 20 Torr et pour différentes valeurs du courant  $i$ . La contraction se manifeste à cette pression dès  $3 \cdot 10^{-2}$  A (intensité critique). Données extraites de [27].

Nous venons de voir que le passage du régime diffus au régime contracté implique une forte augmentation de la densité électronique et de la température du gaz alors que la température des électrons diminue. Cependant, le passage de l'état diffus à l'état contracté

n'implique pas nécessairement une transition de la décharge à l'état d'équilibre thermodynamique: comme le montrent les figures 1.2 et 1.3,  $T_e$  demeure largement supérieure à  $T_g$ . Ces décharges contractées sont, en fait, dans un état intermédiaire entre celui fortement hors-équilibre thermodynamique d'une décharge diffuse et l'état d'équilibre thermodynamique d'un arc thermique [31]. Ainsi, les propriétés des décharges contractées ne s'apparentent ni à celles des plasmas froids luminescents, ni à celles des arcs thermiques.

### **1.3 Mécanismes à l'origine de la contraction**

Deux types de modèles (avec plusieurs variantes) ont été proposés pour rendre compte de la contraction dans les décharges électriques entretenues dans les gaz rares ou moléculaires. Deux principaux mécanismes ressortent pour expliquer l'origine de la contraction. Ces mécanismes sont: i) les collisions électron-électron [18-23]; ii) le chauffage non uniforme du gaz de la décharge [24-30].

#### **1.3.1 Collisions électron-électron [18-23]**

Les électrons sont caractérisés par une fonction de distribution en énergie qui provient de leur mouvement aléatoire résultant des collisions élastiques et inélastiques qu'ils subissent avec les particules lourdes (atomes, ions et molécules) et des collisions coulombiennes électron-électron [32, 33]. Les collisions électron-électron modifient la forme de la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) en peuplant de façon privilégiée sa queue (partie de haute énergie de la FDEE), dépeuplée par les collisions inélastiques (excitation et ionisation). Plus la fréquence de collisions électron-électron est élevée (par exemple à cause d'une densité électronique élevée), plus la FDEE tend vers une forme maxwellienne.



Dans les décharges contractées, la densité électronique, généralement maximum sur l'axe de la décharge, décroît très rapidement vers la paroi du tube. Étant donné que la fréquence des collisions électron-électron croît avec la densité électronique, la FDEE, sur l'axe de la décharge où la densité est la plus élevée, peut s'approcher d'une distribution Maxwellienne alors qu'en périphérie, là où la densité électronique diminue de plus d'un ordre de grandeur, la FDEE peut être complètement dépeuplée dans sa partie haute énergie (queue de la distribution). Ainsi, un gradient de densité électronique peut induire une variation radiale importante de la FDEE. Cette variation produit une forte diminution du taux d'ionisation vers la périphérie de la décharge dû au fait que la FDEE devient moins Maxwellienne, d'où l'apparition, dans ce cadre théorique, de la contraction radiale.

### 1.3.2 Chauffage non uniforme du gaz [24-30]

La recombinaison en volume des ions moléculaires ( $X_2^+$ ) avec des électrons ( $e$ ), dite recombinaison dissociative ( $X_2^+ + e \rightarrow X^* + X$ ) est le mécanisme dominant de pertes des particules chargées dans les décharges créées dans des gaz rares à haute pression. Nous avons vu à la figure 1.3 (a) que lorsque le plasma est contracté la température du gaz présente un gradient radial important. Un tel chauffage non uniforme est à l'origine de la contraction de la décharge dû à ce que celui-ci contrôle la variation radiale de la concentration des ions moléculaires. En effet, au centre de la décharge, là où  $T_g$  est la plus élevée, la densité des ions moléculaires est très faible car ils sont détruits par suite de collisions avec des atomes de forte énergie thermique (dissociation par impacts atomiques :  $X_2^+ + X \rightarrow X^+ + X + X$ ). Ainsi, sur l'axe de la décharge la perte de particules chargées est faible. Par contre, en allant vers la paroi du tube, la température du gaz diminue et la dissociation par impacts atomiques des ions moléculaires est de plus en plus faible, ce qui produit une augmentation de la concentration de ces ions. Par conséquent, les pertes de particules chargées par recombinaison dissociative deviennent très importantes en périphérie de la décharge, ce qui mène à une décharge contractée.

Pour développer nos travaux sur la contraction, nous avons adopté comme ligne directrice cette dernière explication du fait que nous observions un filament contracté de diamètre de plus en plus petit lorsque la conductivité thermique du gaz rare diminue [6]; d'où un plus important gradient radial de  $T_g$ .

## 1.4 Principaux objectifs de notre étude sur le sujet

Notre travail s'inscrit dans le cadre des travaux effectués sur les plasmas micro-ondes entretenus par des ondes de surface, plus récemment à la pression atmosphérique, par le Groupe de physique des plasmas de l'Université de Montréal. Dans cette thèse, nous nous sommes fixés les objectifs suivants :

- 1) Étudier expérimentalement le phénomène de la contraction en fonction des conditions opératoires (fréquence d'excitation du champ électrique et type de gaz).
- 2) Déterminer les mécanismes responsables de la contraction et filamentation dans les décharges micro-ondes entretenues à la pression atmosphérique.
- 3) Développer une méthode permettant de réduire ou même supprimer la contraction et la filamentation et ainsi obtenir des décharges plus homogènes à pressions élevées.
- 4) Mettre au point une technique de mesure de la densité des états métastables et résonants par absorption optique avec lampe spectrale à la pression atmosphérique.

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons déterminé les paramètres du plasma : densité électronique, température du gaz et densité des atomes métastables. Parallèlement à cela, nous avons élaboré des modèles numériques qui nous ont permis d'approfondir la compréhension des phénomènes en jeu.

Nous avons travaillé avec des décharges micro-ondes entretenues par des ondes de surface car elles offrent le domaine le plus étendu de conditions opératoires de toutes les décharges RF et micro-ondes. Cette souplesse des conditions opératoires, qui maintient toujours une onde de surface électromagnétique en propagation, est idéale pour effectuer une étude paramétrique systématique de la contraction et de la filamentation ainsi que pour la mise au point de diagnostics plasma.

## Bibliographie

- [1] Moisan, M., Pelletier, J., Physique des plasmas collisionnels : application aux décharges haute fréquence (EDP Grenoble Sciences, 2006).
- [2] Raizer, Yu. P., Gas Discharge Physics (Springer, Berlin, 1991).
- [3] Fridman, A., Kennedy, L., Plasma Physics and Engineering (Taylor & Francis, New York, 2004).
- [4] Lieberman, M.A., Lichtenberg, A.J., Principles of Plasma Discharges and Materials Processing (John Wiley & Sons, 2005).
- [5] Smirnov, B. M., Physics of Ionized Gases (Wiley, Interscience, 2001)
- [6] Kabouzi, Y., Calzada, M. D., Moisan, M., Tran, K. C., and Trassy, C., Radial contraction of microwave-sustained plasma columns at atmospheric pressure. J. Appl. Phys. **91**, 1008 (2002).
- [7] Djermanova, N., Grozev, D., Kirov, K., Makasheva, K., Shivarova, A., Tsvetkov, T., Self-organization of surface wave sustained discharges in the pressure range from 10 to 200 Torr. J. Appl. Phys. **86**, 738-45 (1999).
- [8] Lishev, St., Marinova, L., Schlüter, H., Shivarova, A., Filamentation regime of travelling-wave-produced plasmas. Vacuum **69**, 153–158 (2003).
- [9] Shivarova, A., Schlüter, H., Travelling-wave-sustained discharges. Physics Reports **443**, 121-255 (2007).
- [10] Lishev, St., Schlüter, H., Shivarova, A., Tarnev, Kh., Spatial distribution of the wave field on filamented high-frequency discharges. Plasma Processes and Polymers, **3**, 142-146 (2006).
- [11] Lishev, St., Shivarova, A., Tarnev, Kh., Spatial distribution of the wave field of the surface modes sustaining filamentary discharges. J. Appl. Phys. **103**, 013304 (2008).
- [12] Cardoso, R.P., Belmonte, T., Noël, C., Kosior, F., Henrion, G., Filamentation in argon microwave plasma at atmospheric pressure. J. Appl. Phys. **105**, 093306 (2009).
- [13] Golubovskii, Yu. B. and Sonneburg, R., Contraction in an inert-gas discharge. I. Argon (experiment), R., Zh. Tekh. Fiz. **49**, 295 (1979) [Sov. Phys. Tech. Phys. **24** (2), 173 (1979)].

- [14] Golubovskii, Yu. B., Zinchenko, A. K., and Kagan, Yu. M., Neon positive column at high pressures, *Zh. Tekh. Fiz.* **47**, 1478 (1977) [*Sov. Phys. Tech. Phys.* **22** (7), 851 (1977)].
- [15] Golubovskii, Yu. B. and Sonneburg, R., Discharge contraction in inert gases IV. Results of studies in helium, *Zh. Tekh. Fiz.* **50**, 2094 (1980) [*Sov. Phys. Tech. Phys.* **25** (10), 1220 (1980)].
- [16] Ogle, D. B., and Woolsey, G. A., Diffuse and constricted glow discharges in SF<sub>6</sub>. *J. Phys. D* **20**, 453 (1987).
- [17] Milsom, P.K., Constriction of the positive column in a DC-driven sulphur hexafluoride gas discharge, *J. Phys. D* **29**, 403 (1996).
- [18] Elets'kii, A.V., and Smirnov, B.M., Contraction of the positive column of a glow discharge, *Zh. Tekh. Fiz.* **40**, 1682 (1970) [*Sov. Phys. Tech. Phys.* **15**, 1308 (1971)].
- [19] Golubovskii, Yu. B. and Sonneburg, R., Contraction in an inert-gas discharge. II. Argon (theory), *Zh. Tekh. Fiz.* **49**, 302 (1979) [*Sov. Phys. Tech. Phys.* **24** (2), 177 (1979)].
- [20] Golubovskii, Yu. B., Nekuchaev, V. O., and Pelyukhova, E. B., Contraction of a gas discharge interpreted as a phase transition to a new dissipative structure, *Zh. Tekh. Fiz.* **66**, 43 (1996) [*Tech. Phys.* **41**, 254 (1996)].
- [21] Golubovskii, Yu. B., Nekuchaev, V. O., and Pelyukhova, E. B., Bifurcation analysis of contraction in inert gases I. Bifurcations of steady-state discharges, *Zh. Tekh. Fiz.* **66**, 76 (1996) [*Tech. Phys.* **41**, 1011 (1996)].
- [22] Petrov, G.M., and Ferreira, C.M., Numerical modeling of the constriction of the dc positive column in rare gases, *Phys. Rev. E* **59**, 3571 (1999)
- [23] Dyatko, N.A., Ionikh, Y.Z., Kochetov, I.V., Marinov, D.L., Meshchanov, A.V., Napartovich, A.P., Petrov, F.B., Starostin, S.A., Experimental and theoretical study of the transition between diffuse and contracted forms of the glow discharge in argon. *J. Phys. D : Appl. Phys.* **41** 055204 (2008)
- [24] Kenty, C., Volume Recombination, Constriction, and Volt-Ampere Characteristics of the Positive Column, *Phys. Rev.* **126**, 1235 (1962).
- [25] Massey, J. T. and Cannon, S. M., Constricted Discharges in the Rare Gases. I. Spectroscopic and Electrical Measurements, *J. Appl. Phys.* **36**, 361 (1965).

- [26] Massey, J. T., Constricted Discharges in the Rare Gases. II. Analysis of the Macroscopic Properties of the Discharge. *J. Appl. Phys.* **36**, 373 (1965).
- [27] Baranov, Yu. V., and Ul'yanov, K. N., Contraction of a Positive Column I, *Zh. Tekh. Fiz.* **39**, 249 (1969) [*Sov. Phys. Tech. Phys.* **14**, 176 1969].
- [28] Baranov, Yu. V., and Ul'yanov, K. N., Contraction of a Positive Column II, *Zh. Tekh. Fiz.* **39**, 259 (1969) [*Sov. Phys. Tech. Phys.* **14**, 183 1969].
- [29] Rogoff, G.L., Gas Heating Effects in the Constriction of a High-Pressure Glow Discharge Column, *Phys. Fluids* **15**, 1931 (1972)
- [30] Ul'yanov, K. N., Contraction of the positive column by dissociative recombination, *Zh. Tekh. Fiz.* **43**, 570 (1973) [*Sov. Phys. Tech. Phys.* **18**, 360 (1973)].
- [31] Boulos, M.I., Fauchais, P., Pfender, E., *Thermal Plasmas: Fundamentals and Applications* (Plenum Press, New York, 1994).
- [32] Kortshagen, U., Schlüter, H., and Maximov, A.V., Analytical Study of the Influence of Electron-Electron Collisions on the High Energy Part of the Electron Energy Distribution Function, *Phys. Scr.* **46**, 450 (1992).
- [33] Kortshagen, U., Shivarova, A., Tatarova, E., and Zamfirov, D., Electron energy distribution function in a microwave discharge created by propagating surface waves, *J. Phys. D* **27**, 301 (1994).

## **Chapitre 2 : Dispositif expérimental et méthodes de mesure utilisés pour caractériser la décharge**

Au cours du chapitre précédent, nous avons présenté le phénomène de la contraction et les objectifs principaux de notre travail. Nous consacrons le présent chapitre aux techniques employées pour entretenir nos plasmas d'onde de surface ainsi qu'aux diagnostics des paramètres du plasma tels la densité électronique et la température du gaz. En premier lieu, nous décrirons chacune des méthodes diagnostiques que nous avons utilisées et la technique employée (inversion d'Abel) pour déterminer la distribution radiale des paramètres du plasma. Ensuite, nous donnerons une vue d'ensemble du montage expérimental servant à entretenir la décharge aux fréquences de 915 et 2450 MHz, et nous décrirons les applicateurs de champ micro-ondes qui nous ont été nécessaires pour travailler à ces fréquences. Enfin, nous montrerons le schéma du montage utilisé pour réaliser les mesures spectroscopiques.

### **2.1. Diagnostic par spectroscopie optique d'émission**

Diverses techniques de spectroscopie optique d'émission peuvent être employées pour le diagnostic des plasmas. Ainsi, les paramètres du plasma tels que la densité électronique ( $n_e$ ) et la température du gaz ( $T_g$ ) peuvent être déterminés à partir de mesures des élargissements [1-5] et des intensités des raies spectrales [6-13]. Pour parvenir à la mesure de la température électronique ( $T_e$ ) dans nos conditions expérimentales, il faudrait recourir à des méthodes complexes, comme par exemple la diffusion Thomson [14]. La validité d'un diagnostic par spectroscopie optique d'émission dépend généralement de l'hypothèse d'équilibre thermodynamique local (ETL). Dans les plasmas de laboratoire, cette hypothèse est rarement satisfaite et, donc, une grande attention doit être portée à l'interprétation des résultats. Par exemple, la température d'excitation déterminée à partir de la fonction de distribution des états atomiques dans un plasma d'onde de surface à la

pression atmosphérique n'a pas une signification physique claire et peut difficilement être identifiée à la température électronique ou à la température du gaz [15-17].

### **2.1.1. Densité électronique**

La densité électronique est un paramètre fondamental pour la caractérisation d'un plasma du fait que les électrons sont responsables d'une grande partie des processus collisionnels qui ont lieu dans la décharge. Dans cette section, nous présentons la méthode spectroscopique utilisée pour la mesure de  $n_e$  à partir de l'élargissement Stark des raies de la série de Balmer [1,2]. Cette méthode n'a pas besoin des mesures absolues de l'intensité des raies, et présente l'avantage additionnel de ne dépendre que faiblement de l'hypothèse d'ETL. Pour bien comprendre le contexte de la mesure par effet Stark, nous allons passer en revue brièvement les différents mécanismes qui provoquent l'élargissement de nos raies spectrales.

#### **Mécanismes d'élargissement d'une raie**

Les raies observées expérimentalement ne sont jamais parfaitement monochromatiques en longueur d'onde  $\lambda$  ou en fréquence  $\nu$  et présentent donc une répartition en intensité autour d'une longueur d'onde ou fréquence centrale  $\lambda_0$  ou  $\nu_0$  correspondant au centre de symétrie de la raie. Ainsi, dans une source de plasma, les raies spectrales peuvent être élargies par les mécanismes suivants: l'élargissement naturel, l'élargissement Doppler et l'élargissement collisionnel. Dans ce dernier cas, nous pouvons distinguer l'élargissement Stark et l'élargissement van der Waals. Dans toute expérience s'ajoute aux phénomènes que nous venons de mentionner un élargissement provoqué par l'appareil dispersif, l'élargissement instrumental.



Décrivons brièvement ces différents élargissements [1, 4, 5, 18] :

1) L'élargissement naturel: Cet élargissement est une conséquence de l'émission spontanée de photons par un atome et il est lié au temps de vie, très court, de l'espèce radiative par le principe d'incertitude d'Heisenberg. Le profil est de forme lorentzienne. Nous pouvons le négliger dans nos conditions expérimentales.

2) L'élargissement Doppler: Il est dû à l'émission spontanée d'atomes en mouvement aléatoire. Par hypothèse, le mouvement de ces atomes est caractérisé par une distribution de Maxwell-Boltzmann à la température  $T_g$  et le profil de la raie est donc gaussien. La largeur à mi-hauteur s'obtient à partir de l'expression suivante :

$$\Delta\lambda_{D[nm]} = 7.16 \cdot 10^{-7} \lambda_{[nm]} \sqrt{T_{g[K]}/M} \quad \text{Équation 2. 1}$$

où  $T_g$  est la température translationnel (ou cinétique) des atomes en kelvin,  $M$  est la masse de l'atome en u.m.a. et  $\lambda$  est la longueur d'onde en nm de la transition considérée. Ainsi, on obtient une relation directe entre la largeur Doppler et la température du gaz. L'équation 2.1 montre que l'élargissement Doppler est d'autant plus important que la masse des atomes est faible et que les transitions sont situées dans le rouge et proche infrarouge.

3) L'élargissement dû à la pression ou élargissement de van der Waals: L'élargissement de van der Waals résulte de l'interaction dipolaire entre un atome excité (qui émet la radiation) et le dipôle induit par ce dernier sur un atome neutre dans l'état fondamental et considéré comme le perturbateur. Les forces agissant entre les deux atomes sont de type van der Waals et modifient la phase et la fréquence du rayonnement émis. Cet élargissement est important lorsque le degré d'ionisation est faible et que la densité d'atomes neutres est élevée [5]. Le profil d'émission est lorentzien et peut être utilisé pour obtenir la température du gaz à la pression atmosphérique [5].

4) L'élargissement dû au champ électrique. Effet Stark sur les hydrogénoïdes: un champ électrique appliqué sur un atome excité peut lever la dégénérescence d'un état d'énergie pour faire apparaître plusieurs niveaux discrets (figure 2.1 (b)). Dans un plasma, c'est le champ électrique dû aux électrons et aux ions qui va séparer les niveaux de l'atome émetteur. Les ions se déplacent lentement par rapport à l'émetteur créant ainsi un champ

électrique qui peut être considéré constant. Ce dernier provoque la séparation de la raie en plusieurs composantes, comme le montre la figure 2.1 (c). Par contre, dû au mouvement plus rapide des électrons, ces derniers créent un champ électrique variable qui donne une certaine largeur à chacun des niveaux séparés par les ions : ces niveaux peuvent finir par se recouvrir et donner un profil global de type lorentzien (voir figure 2.1 (d)).

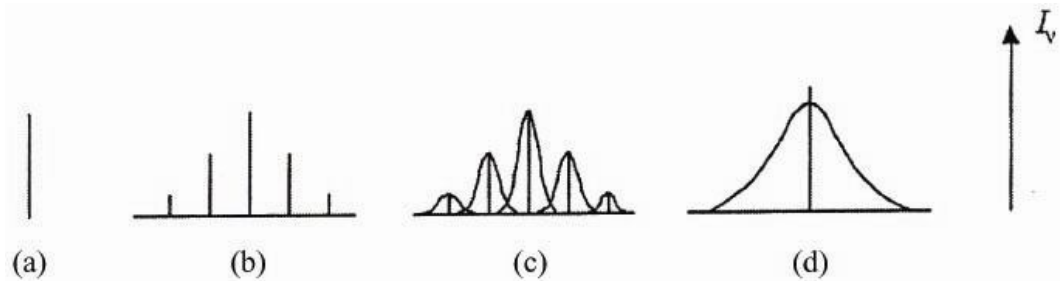


Figure 2. 1: Effet d'un champ électrique  $E$  agissant sur l'atome. De gauche à droite, respectivement:  $E = 0$ ,  $E = \text{const.}$  et  $E = \text{variable}$ , ions seuls d'abord puis, finalement, ions et électrons. D'après [18].

5) L'élargissement instrumental: il est lié à l'appareil dispersif utilisé. De façon générale, nous pouvons considérer cet élargissement comme gaussien.

Le profil de nos raies expérimentales est donc constitué de la contribution d'une composante gaussienne et d'une composante lorentzienne. À partir de leur produit de convolution, on obtient le profil total de la raie qui est connu sous le nom de profil de Voigt. Il est possible de réaliser, par un logiciel approprié, le processus inverse, c'est-à-dire de séparer la contribution gaussienne et lorentzienne d'un profil de Voigt. À partir de la contribution lorentzienne, nous pouvons obtenir la densité électronique comme nous verrons dans la section suivante.

### Calcul de la densité électronique à partir de l'élargissement Stark

L'élargissement collisionnel des raies de la série de Balmer ( $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$ ,  $H_\delta$ , ...) est dominé par l'effet Stark dit linéaire. Kepple et Griem [2] ont calculé la relation entre la densité électronique et l'élargissement Stark à mi-hauteur pour ces raies dans un domaine

de température électronique  $5000 \leq T_e \leq 40000$  et de densité électronique  $10^{13} \text{ cm}^{-3} \leq n_e \leq 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Ils ont abouti à l'expression suivante donnant la largeur à mi-hauteur en fonction de la densité électronique :

$$\Delta\lambda_s = 2.5 \cdot 10^{-9} \alpha_{1/2}(H_x) n_e^{2/3} \quad \text{Équation 2. 2}$$

où  $\Delta\lambda_s$  représente la composante lorentzienne en Å de la largeur à mi-hauteur de la raie,  $n_e$  représente la densité électronique exprimée en  $\text{cm}^{-3}$  et  $\alpha_{1/2}(H_x)$  est une constante qui dépend de la raie de Balmer utilisée et faiblement de la température électronique.

### 2.1.2 Température du gaz

Dans cette section, nous allons exposer la méthode utilisée pour obtenir la température du gaz de notre décharge à partir de la température de rotation des molécules thermométriques OH et  $\text{N}_2^+$  [6-13]. Dans un premier temps, nous comparerons les propriétés de ces deux radicaux et nous indiquerons les conditions nécessaires pour pouvoir assimiler leur température de rotation à la température de translation des particules lourdes du gaz plasmagène (température du gaz). Pour terminer, nous expliquerons la technique du diagramme de Boltzmann des spectres rotationnels pour calculer la température de rotation des molécules OH et  $\text{N}_2^+$ .

#### Rappel des notions de température et du concept d'équilibre thermodynamique

En thermodynamique des gaz, la température est un concept purement statistique lié à la notion d'énergie cinétique moyenne d'un type donné de particules. Dans un gaz ionisé ou un plasma, c'est par les collisions entre particules (atomes, électrons, ions et molécules) que se réalise la répartition de l'énergie. Si le nombre de collisions entre les différentes particules est suffisamment grand, on aboutit à une équipartition de l'énergie et l'état d'équilibre statistique est dit d'équilibre thermodynamique. Nous pouvons distinguer différents degrés d'équilibre thermodynamique: équilibre thermodynamique complet (ETC), équilibre thermodynamique local (ETL) et équilibre thermodynamique local partiel

(ETLp). Un plasma est dans un état d'ETC lorsque le principe de micro-réversibilité est vérifié pour tous les processus élémentaires [19-21]. Dans ce cas, les quatre lois suivantes sont satisfaites : (1) la distribution de l'énergie cinétique de toutes les particules obéit à la loi de Maxwell-Boltzmann, (2) la distribution en densité des états excités obéit à la loi de Boltzmann, (3) la distribution en densité des états neutres et ionisés obéit à la loi de Saha et (4) la distribution en énergie des photons obéit à la loi de Planck. Dans la plupart des cas, les plasmas sont des milieux optiquement minces et le rayonnement s'en échappe sans être réabsorbé. La loi de Planck n'est donc plus vérifiée. Toutefois, les lois de Maxwell-Boltzmann, de Boltzmann et de Saha peuvent être encore satisfaites. L'état d'équilibre dans lequel seule la loi de Planck n'est pas vérifiée est nommé ETL. Dans cet état d'équilibre, de faibles gradients de densité de particules et de température peuvent exister, ce qui fait que les paramètres du plasma doivent être spécifiés localement.

Si les niveaux inférieurs de l'atome ne sont pas en équilibre de Boltzmann et les niveaux de haute énergie suivent toujours les lois de l'ETL, nous dirons que notre système est en ETL partiel (ETLp). Pour décrire ce système, il faudra faire intervenir plusieurs températures, à la différence de l'ETL.

### **Température de rotation des molécules thermométriques OH et $N_2^+$**

La transition entre deux états électroniques d'une molécule est généralement accompagnée par des changements dans les niveaux vibrationnels et rotationnels de chacun des états. À partir des spectres de rotation-vibration, nous pouvons déterminer la température rotationnelle de la molécule qui, à pressions suffisamment élevées, s'approche de la température du gaz. Ceci est dû au fait que, à haute pression, il existe un fort couplage entre les degrés de liberté de translation et de rotation de la molécule thermométrique et qu'il y a un grand nombre d'interactions collisionnelles entre celles-ci et les particules neutres du gaz dont on cherche la température, ce qui assure un échange rapide et efficace entre l'énergie cinétique des atomes et l'énergie de la molécule thermométrique. À basse pression, les collisions entre particules lourdes sont beaucoup moins fréquentes qu'à haute pression et, par conséquent, un diagnostic de la température du gaz à l'aide des spectres de rotation-vibration dans de telles conditions est plus complexe.

Les espèces thermométriques les plus souvent utilisées sont l'ion moléculaire de l'azote,  $N_2^+$ , et le radical OH [6-13]. Si ces espèces ne sont pas déjà présentes dans la décharge, on fait généralement en sorte que celles-ci ne s'y trouvent ajoutées qu'à l'état de traces pour éviter de trop perturber les propriétés du plasma. Les caractéristiques principales de ces deux radicaux sont :

- 1) L'ion moléculaire  $N_2^+$  présente une stabilité thermique supérieure à celle de OH [12].  $N_2^+$  est stable jusqu'à 8000-9000 K alors que la molécule de OH semble se dissocier à des températures bien inférieures (3500-4000 K).
- 2) À la pression atmosphérique, l'émission du radical OH, précisément du fait de sa stabilité limitée en température, émane principalement de la périphérie du tube à décharge [11] alors que l'émission de  $N_2^+$  provient principalement de l'axe de la décharge (voir en Annexe I les figures 2.2 (a) et (b)). Par conséquent, une mesure latérale de la  $T_{rot}$  avec le radical  $N_2^+$  est plus représentative de la température sur l'axe de la décharge qu'une mesure effectuée à partir des spectres de OH.

### **Diagramme de Boltzmann des espèces moléculaires**

L'excitation d'espèces moléculaires engendre des spectres de rotation-vibration dont l'intensité des raies d'émission pour une bande moléculaire est donnée par l'expression :

$$I_{JJ'} = N_J^v A_{JJ'}^{v,v'} h \nu_{JJ'} \quad \text{Équation 2. 3}$$

où  $N_J^v$  est la densité du niveau émetteur,  $A_{JJ'}^{v,v'}$  est la probabilité de transition spontanée dipolaire électrique de l'état  $(J,v)$  à l'état  $(J',v')$ , où  $J, J'$  dénotent respectivement les niveaux rotationnels supérieur et inférieur,  $v$  et  $v'$  les niveaux vibrationnels supérieur et inférieur et  $\nu_{JJ'}$  est la fréquence du photon de la transition. On suppose que les états rotationnels sont distribués selon la loi de Boltzmann (c'est le cas quand il y a équilibre thermodynamique complet ou équilibre thermodynamique local), soit :

$$N_J^v = g \frac{N_0}{Q_{\text{rot}}(T_{\text{rot}})} e^{\left(\frac{-\varepsilon_J^v}{k_B T_{\text{rot}}}\right)} \quad \text{Équation 2. 4}$$

où  $g$  et  $\varepsilon_J^v$  sont respectivement le poids statistique et l'énergie du niveau rotationnel,  $N_0$  est la densité de population de l'état fondamental et  $Q_r(T)$  est la fonction de partition rotationnelle. En y substituant la valeur de  $N_J^v$  de l'équation 2.3, il vient :

$$I_{JJ'} = g \frac{N_0}{Q_{\text{rot}}(T_{\text{rot}})} hc \frac{A_{JJ'}^{v,v'}}{\lambda} e^{\left(\frac{-\varepsilon_J^v}{k_B T_{\text{rot}}}\right)} = C \frac{A_{JJ'}^{v,v'}}{\lambda} e^{\left(\frac{-\varepsilon_J^v}{k_B T_{\text{rot}}}\right)} \quad \text{Équation 2. 5}$$

En récrivant l'équation antérieure sous sa forme logarithmique, nous pourrions déterminer  $T_{\text{rot}}$ :

$$\ln\left(\frac{I_{JJ'}\lambda}{A_{JJ'}}\right) = \frac{-1}{k_B T_{\text{rot}}} \varepsilon_J^v + \text{cte} \quad \text{Équation 2. 6}$$

À partir de la mesure des intensités relatives de plusieurs raies émises par une même espèce moléculaire, le principe de la méthode du diagramme de Boltzmann consiste à tracer les diverses valeurs  $\ln(I_{JJ'}\lambda/A_{JJ'})$  en fonction des  $\varepsilon_J^v$  correspondantes. Si ce graphe donne lieu à une droite, nous pourrions obtenir à partir de sa pente  $m$  la valeur de  $T_{\text{rot}}$ , car  $m = -1 / k_B T_{\text{rot}}$ .

Dans notre étude, nous utiliserons pour le radical OH la branche  $Q_1$  de la transition  $A^2\Sigma^+, v=0 \rightarrow X^2\Pi, v'=0$ , entre 306 et 311 nm. Pour l'ion  $N_2^+$ , nous avons utilisé la transition  $B^2\Sigma_u^+, v'=0 \rightarrow X^2\Sigma_g^+, v=0$  dont la tête de bande est localisée à 391.4 nm. Les valeurs des longueurs d'onde ainsi que les probabilités de transition correspondantes sont tabulées dans [22, 23].

Les figures 2.2 et 2.3 présentent respectivement des spectres de l'ion  $N_2^+$  et du radical OH utilisés pour mesurer  $T_{\text{rot}}$  dans une décharge de néon entretenue à la pression atmosphérique. Les branches ro-vibrationnelles sélectionnées pour établir les diagrammes de Boltzmann sont indiquées par des flèches. Sur la figure 2.4, nous pouvons voir le diagramme de Boltzmann du radical OH correspondant au spectre de la figure 2.3 : les

points expérimentaux s'alignent suivant une droite, montrant que les différents niveaux rotationnels sont en équilibre de Boltzmann.

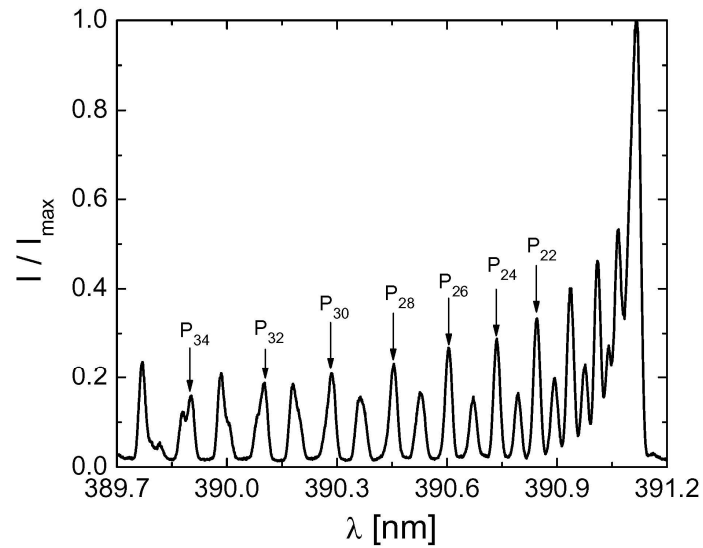


Figure 2. 2: Spectre rotationnel de l'ion  $N_2^+$  dans un plasma de néon à 915 MHz entretenu dans un tube de 3 mm de rayon interne à la pression atmosphérique.

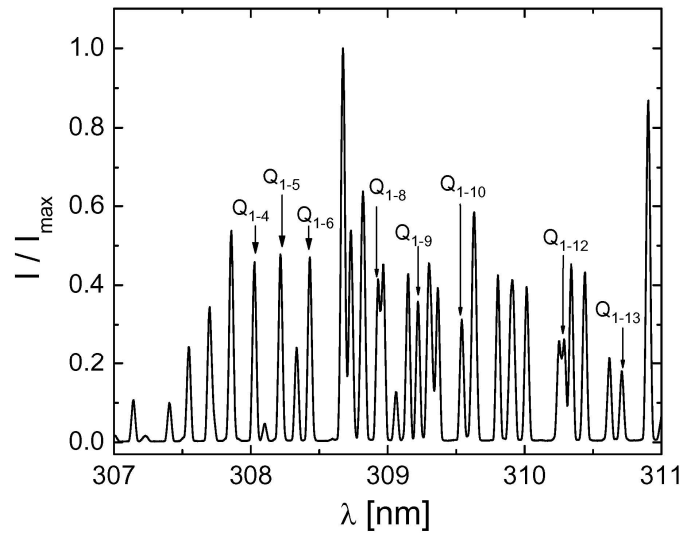


Figure 2. 3 : Spectre rotationnel du radical OH dans un plasma de néon à 915 MHz entretenu dans un tube de 3 mm de rayon interne à la pression atmosphérique.

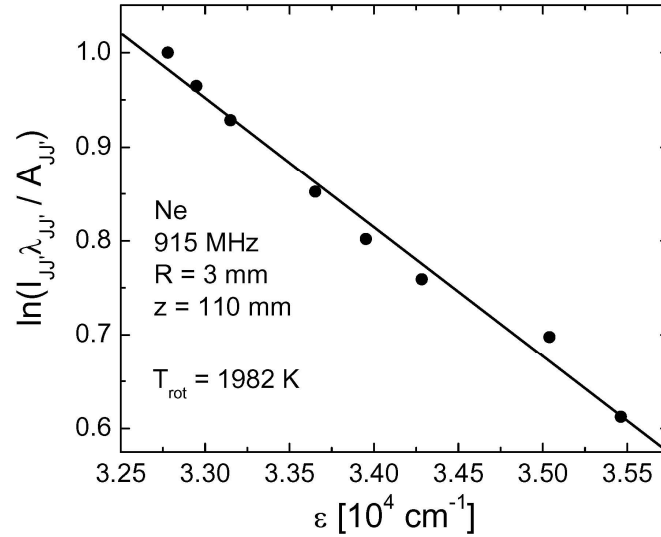


Figure 2. 4 : Diagramme de Boltzmann des états rotationnels du radical OH obtenu dans un plasma d'onde de surface de néon à la pression atmosphérique, pour un tube de 3 mm de diamètre à une fréquence de 915 MHz.

## 2.2 Mesures résolues radialement : inversion d'Abel

En général, lorsque l'on utilise la spectroscopie optique d'émission comme diagnostic, l'intensité lumineuse émise par le plasma est recueillie, par une caméra numérique (CCD) ou un photomultiplicateur (PM). Comme la décharge n'est pas ponctuelle, l'intensité reçue par le détecteur (CCD ou PM) est la somme des intensités émises suivant la ligne de visée choisie (voir figure 2.5). Lorsqu'on déplace la ligne de visée transversalement à une colonne de plasma en enregistrant l'intensité d'émission à chaque position latérale  $x$ , on obtient le profil latéral de cette intensité si la décharge présente une symétrie azimutale. Il est possible d'accéder aux profils radiaux d'intensité à partir de la mesure des profils latéraux en utilisant la technique dite d'inversion d'Abel.



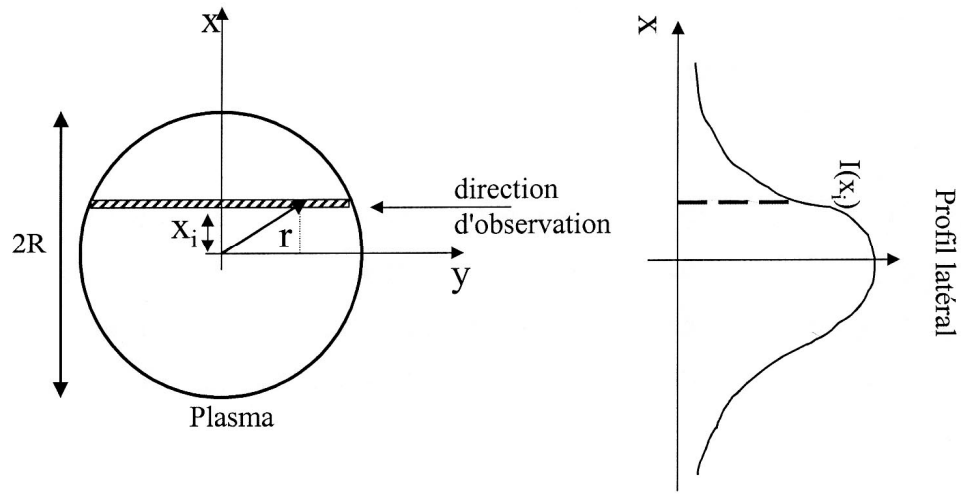


Figure 2. 5: Schéma représentant la prise de mesure du profil latéral d'intensité  $I_\lambda(x)$  (suivant une corde) utilisé pour la reconstruction, par inversion d'Abel, du profil radial d'intensité lumineuse. D'après [24].

Dans le cas d'une source lumineuse de géométrie cylindrique à symétrie azimutale, l'intensité radiale  $I_\lambda(r)$  et l'intensité latérale  $I_\lambda(x)$  sont reliées par l'expression :

$$I_\lambda(x) = 2 \int_x^R \frac{I_\lambda(r) r dr}{\sqrt{r^2 + x^2}}, \quad \text{Équation 2. 7}$$

qui est l'intégrale d'Abel [25] où R représente le rayon interne du tube à décharge. L'inversion de cette intégrale donne [25] :

$$I_\lambda(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^R \frac{dI_\lambda(x)}{dx} \frac{dx}{\sqrt{x^2 - r^2}}. \quad \text{Équation 2. 8}$$

L'équation 2.8 permet d'accéder, par exemple, au profil radial d'intensité d'une raie d'émission de la décharge à partir de la fonction  $I_\lambda(x)$  (profil latéral). La précision de l'inversion est étroitement liée au nombre de points constituant le profil latéral (avant inversion) et aux fluctuations de leur mesure. Il est donc nécessaire d'accorder le plus grand soin à la qualité de la mesure des profils latéraux afin d'accroître le rapport signal sur bruit et ainsi d'améliorer la précision de l'inversion. La procédure numérique qui nous

permet d'obtenir le profil radial d'intensité est fondée sur l'équation 2.8 et utilise un algorithme décrit par Nestor et Olsen [26]. Cet algorithme présente l'avantage d'être simple à programmer et permet d'obtenir le profil radial avec une bonne précision lorsque le nombre de points utilisés pour l'inversion d'Abel est suffisamment grand (typiquement 30-50 points). L'intégrale 2.8 est alors accomplie en subdivisant à la fois l'axe des  $x$  et l'axe des  $r$  en intervalles équidistants d'incrément  $\Delta$ , soient :  $x = n\Delta$ ,  $r = k\Delta$  et  $R = N\Delta$ . En faisant l'hypothèse de la linéarité de  $I_\lambda(x)$  à l'intérieur de chaque intervalle, on obtient, sous forme discrète, l'expression suivante :

$$I(r_k) \equiv I_k = - \frac{2}{\pi} \sum_{n=k}^N B_{k,n} I_n \quad \text{Équation 2. 9}$$

où  $I_n$  est l'intensité latérale au point  $x = n\Delta$  et  $I_k$  est l'intensité radiale au point  $r = k\Delta$ , où :

$$B_{k,n} = - A_{k,k} \quad \text{pour } n = k$$

$$\text{et} \quad \text{Équation 2. 10}$$

$$B_{k,n} = - A_{k,n-1} - A_{k,n} \quad \text{pour } n \geq k + 1$$

avec

$$A_{k,n} = \frac{\sqrt{(n+1)^2 - k^2} - \sqrt{n^2 - k^2}}{2n + 1} \quad \text{Équation 2. 11}$$

Dans le cas où le nombre de points expérimentaux est limité, on procède à une interpolation par une spline cubique des données expérimentales afin de lisser celles-ci et ainsi d'augmenter le nombre de points pris en compte dans le calcul. La distribution radiale de la température du gaz est reconstruite en utilisant des diagrammes de Boltzmann obtenus à partir des profils radiaux de chacune des branches rotationnelles obtenus après avoir procédé à leur inversion d'Abel. De la même façon, nous obtenons la distribution radiale de la densité électronique à partir de l'élargissement Stark de la raie  $H_\beta$ .

## 2.3 Dispositif expérimental de création du plasma

Les figures 2.6 et 2.7 montrent, de façon schématique, un montage classique permettant d'entretenir des décharges par la propagation d'une onde de surface électromagnétique dans le mode à symétrie azimutale aux fréquences de 915 et 2450 MHz respectivement. En général, le système se compose d'un générateur (fréquences radio ou micro-ondes), d'un applicateur de champ [27-30], d'un circulateur pour rediriger la puissance réfléchie vers une charge adaptée plutôt que vers le générateur, et d'une ligne bidirectionnelle associée à un bolomètre pour la mesure des puissances incidente  $P_I$  et réfléchie  $P_R$ . La puissance est amenée à l'applicateur de champ par un câble coaxial ou par un guide d'onde, selon que la puissance à transporter est faible ( $f = 915$  MHz) ou élevée ( $f = 2450$  MHz). Les tubes à décharge utilisés, en silice fondue, ont pour rayon interne 3 ou 6 mm. Le flux des gaz, 500 cm<sup>3</sup> standard/min dans toutes les expériences, est contrôlé par des débitmètres massiques. À cause de la forte densité de puissance absorbée par le plasma, le refroidissement (par exemple à l'air) du tube est nécessaire afin qu'il ne se fende ou fonde sous l'effet de la chaleur. Le tube à décharge est entouré coaxialement par une cage cylindrique conductrice qui améliore l'efficacité de la source de plasma d'onde de surface (pas de mode électromagnétique autre que celui de l'onde de surface) ; cet enclos conducteur sert également de cage de Faraday pour protéger l'opérateur et l'instrumentation du rayonnement micro-ondes. À 915 MHz (figure 2.6), les différentes composantes de notre circuit sont reliées entre elles par des câbles coaxiaux car ceux-ci peuvent supporter sans difficulté la puissance maximum de 500 W employée. L'applicateur de champ utilisé est un surfatron.

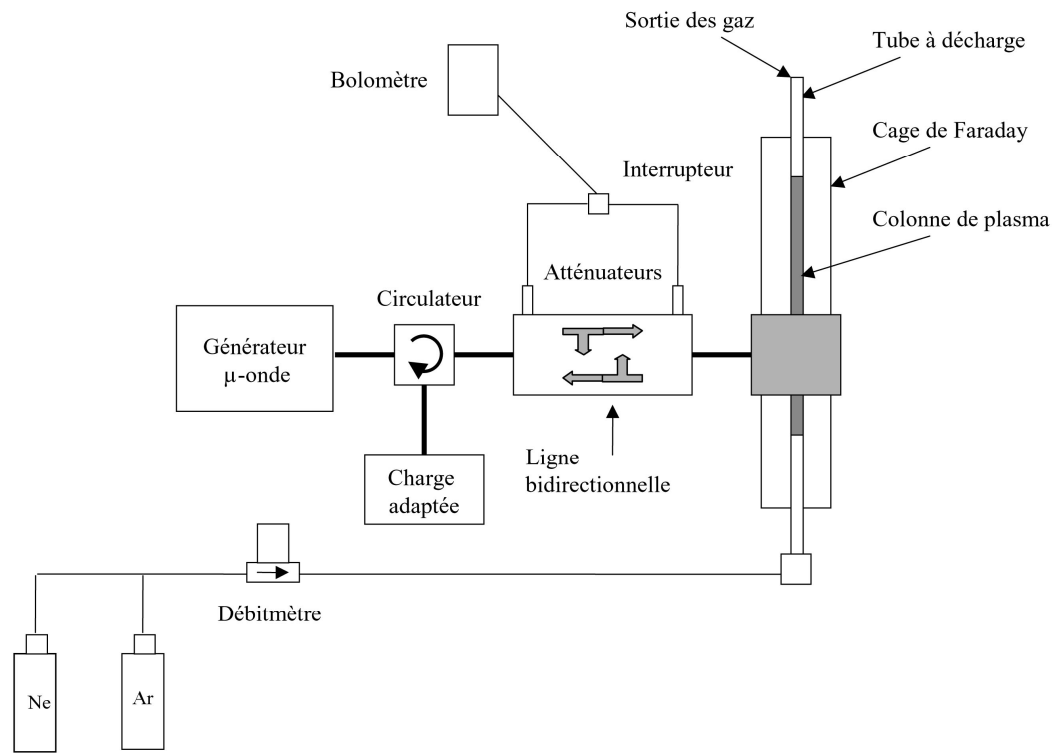


Figure 2. 6 : Schéma du dispositif expérimental servant à produire la décharge à 915 MHz et à en ajuster les conditions opératoires.

À 2450 MHz (figure 2.7), nous avons travaillé à une puissance de 1.5 kW, et l'utilisation d'un guide d'onde était donc nécessaire pour amener la puissance vers l'applicateur. L'applicateur employé est un surfaguide doté d'un interstice de lancement de 24 mm (hauteur réduite du surfaguide : figure 2.9) accompagné d'un piston court-circuit pour l'adaptation d'impédance.

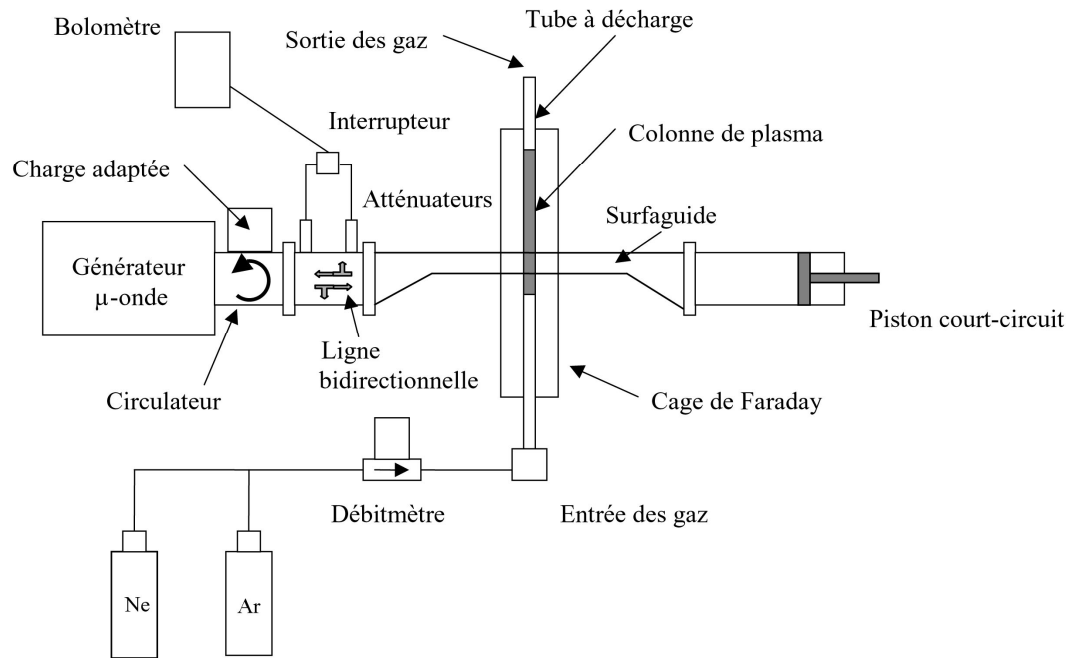


Figure 2. 7: Schéma du dispositif expérimental servant à produire la décharge à 2450 MHz et à ajuster les conditions opératoires.

### 2.3.1 Appicateurs

Une des caractéristiques avantageuses des plasmas d'onde de surface (POS) est que leurs propriétés sont indépendantes de la structure d'excitation employée pour coupler l'énergie micro-ondes à la décharge. Ainsi, nous avons utilisé comme excitateur le surfatron ou le surfaguide, selon leur conformité à nos conditions expérimentales. Parmi les avantages que présentent les excitateurs d'onde de surface, soulignons les deux suivants : ils permettent, d'une part, d'entretenir des colonnes de plasma ayant des longueurs qui dépassent celles de l'applicateur de champ micro-ondes, et d'autre part, de générer des plasmas dans une gamme étendue de fréquence allant de quelques MHz à, au moins, 40 GHz. Ce dernier avantage permet d'effectuer une étude exhaustive des propriétés du plasma en fonction de la fréquence du champ excitateur (sans modifier les autres conditions opératoires), ce qui est un des objectifs de ce travail.

## Surfatron

Comme l'indique la figure 2.8, le surfatron [27, 28] est constitué de deux cylindres conducteurs concentriques de diamètres différents, formant ainsi une ligne de transmission coaxiale dont le diélectrique est de l'air. Ce dispositif est terminé à l'une de ses extrémités, que nous allons appeler l'arrière, par un piston mobile ou fixe qui met fin à la ligne coaxiale par un court-circuit. À l'autre extrémité, l'avant, le cylindre externe est fermé par une mince plaque métallique qui forme avec le cylindre interne un léger interstice dit de lancement (gap) de forme circulaire, permettant au champ haute fréquence (HF) de s'échapper et d'exciter l'onde de surface. La puissance HF du générateur est transmise au surfatron par l'intermédiaire d'un câble coaxial souple alimentant un coupleur capacitif disposé à l'intérieur du surfatron, transversalement à son axe et mobile radialement. Ce coupleur capacitif est formé d'un câble coaxial semi-rigide dont le conducteur central est terminé, à une extrémité, par une petite plaque de cuivre, de même courbure que celle du tube métallique sur lequel elle peut s'appuyer. L'adaptation d'impédance entre le générateur HF et le circuit formé par l'ensemble plasma-exciteur est réalisée en ajustant la position radiale de cette plaque et la position axiale du court-circuit si ce dernier est formé par un piston mobile.

La longueur de la ligne coaxiale constituant la structure du surfatron doit être voisine du quart de la longueur d'onde  $\lambda_0$  dans le vide à la fréquence d'utilisation. Par exemple, à une fréquence de 200 MHz, la dimension axiale du surfatron doit être de 40 cm, ce qui représente un encombrement important; l'utilisation du surfatron s'avère donc peu adaptée à l'étude des plasmas entretenus par une onde de surface de basse fréquence. Par ailleurs, pour des fréquences supérieures à 2.45 GHz, l'adaptation d'impédance du surfatron n'est plus parfaite et les pertes dans le câble coaxial et dans le coupleur capacitif sont très importantes : l'utilisation de ce dispositif, dans ces conditions, s'avère donc moins intéressante.

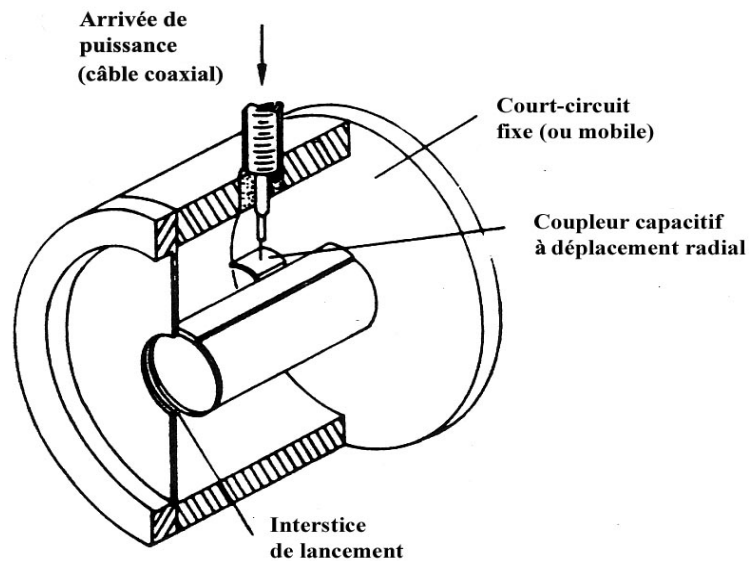


Figure 2. 8 : Schéma du lanceur d'ondes de surface appelé surfatron (d'après [27])

### Surfaguide

Le surfaguide [27, 29, 30] peut être utilisé dans une gamme de fréquences allant de 915 MHz à 40 GHz et à des puissances beaucoup plus élevées que pour le surfatron. Pour des fréquences inférieures à 915 MHz, les dimensions du surfaguide deviennent trop grandes de sorte que son utilisation n'est plus recommandée. Comme le montre la figure 2.9, le surfaguide est constitué d'une section de guide d'onde rectangulaire dont la hauteur décroît symétriquement en allant vers l'axe de l'ouverture de lancement d'onde. Cette ouverture est un orifice circulaire pratiqué sur les deux grands côtés du guide d'onde permettant au tube à décharge de le traverser perpendiculairement à son axe principal. Le système d'adaptation d'impédance est formé d'un seul élément, un piston court-circuit mobile qui permet d'optimiser la puissance transférée au plasma. La hauteur réduite définissant la largeur de l'interstice de lancement (figure 2.9) est choisie pour optimiser davantage l'adaptation d'impédance et, même, rendre celle-ci indépendante des variations de conditions opératoires [30].

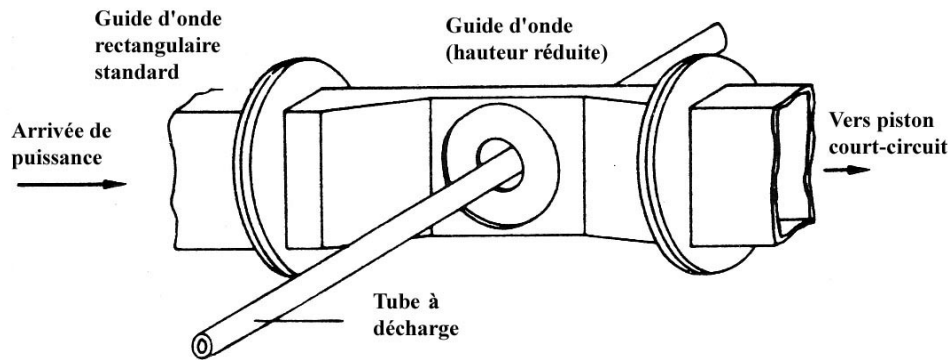


Figure 2. 9 : Schéma du lanceur d'ondes de surface appelé surfaguide (d'après [27])

## 2.4 Dispositif expérimental de mesures spectroscopiques

La figure 2.10 montre le schéma du dispositif expérimental utilisé pour réaliser les mesures spectroscopiques sur le POS. Il comporte deux spectromètres, choisis selon le type d'investigation menée, un ordinateur contrôlant la marche des spectromètres et procédant à la saisie et au stockage du signal que ceux-ci fournissent. Le collimateur, qui prélève le signal du plasma suivant une corde, est monté sur un chariot mobile transversalement à l'axe du tube à décharge, tel que requis pour obtenir ensuite, par inversion d'Abel, la distribution radiale de  $n_e$  et  $T_g$ .

Pour mesurer et résoudre les bandes moléculaires OH et  $N_2^+$  qui nous permettent d'obtenir la température du gaz, nous avons utilisé un spectromètre à réseau de configuration Czerny-Turner, d'un mètre de distance focale (JY-ISA HR1000), muni d'un réseau holographique de 2400 traits/mm et couplé à un photomultiplicateur (R212-UH, Hamamatsu). Un système informatique contrôle le moteur faisant pivoter le réseau et enregistre l'intensité d'émission collectée, convertie au préalable en tension par un pico-ampèremètre. La lumière émise par le plasma est recueillie par un collimateur de 35 mm de longueur (angle solide d'observation faible) et de 1 mm de diamètre. L'intérieur de ce dernier est peint en noir pour réduire les réflexions de lumière sur sa paroi. Il est connecté à l'une de ses extrémités à une fibre optique en silice, l'autre extrémité étant reliée à la fente



d'entrée du spectromètre. Le second spectromètre utilisé est un spectrographe à Échelle (ESA3000) couplé à une caméra ICCD ("Intensified Charged Coupled Device"). Ce dispositif est employé pour enregistrer le spectre de la raie  $H_\beta$  à partir duquel nous obtenons la densité électronique du plasma. Dans ce cas, plutôt que de recourir à un collimateur, nous avons mis en place deux lentilles en silice de 6 pouces de focale pour viser une zone déterminée du plasma, l'intensité recueillie étant focalisée sur la fibre optique reliée au spectrographe. Les lentilles de focalisation sont liées à une platine entraînées par un moteur pas-à-pas.

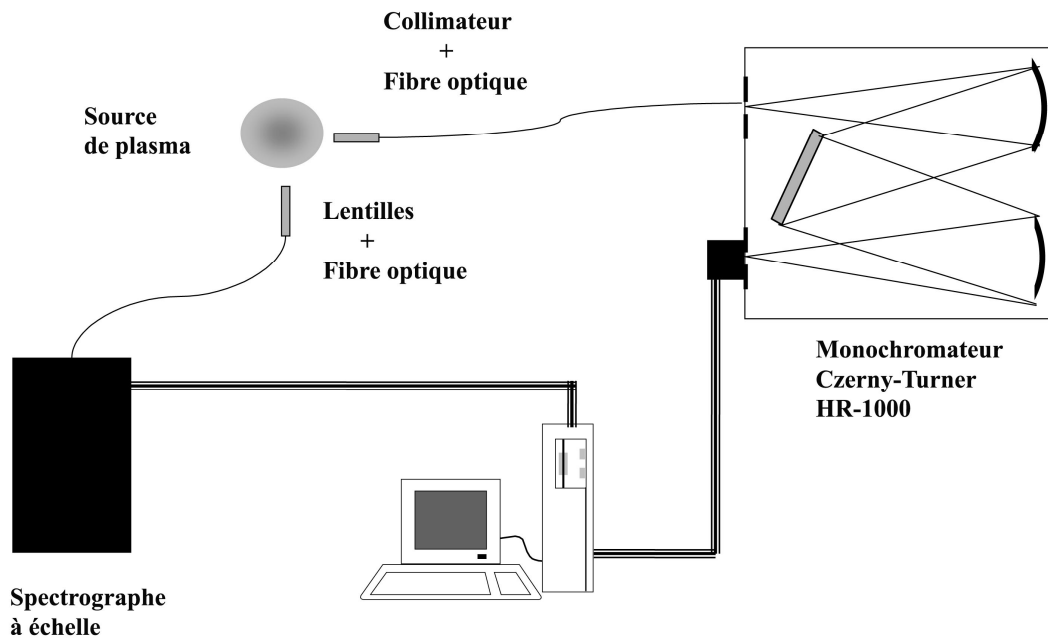


Figure 2. 10 : Schéma du système de collection de l'émission du plasma suivant des cordes du tube à décharge dans un domaine spectral fixé par le monochromateur

## **Annexe 2.1 : Mesures latérales de la température de rotation $T_{\text{rot}}$ avec OH et $N_2^+$ : comparaison en fonction de la pression**

Dans nos décharges contractées, nous nous intéressons quand cela est possible davantage au profil radial qu'aux mesures latérales suivant une corde de la densité électronique et de la température du gaz. Lorsque la source de plasma est de géométrie cylindrique et présente une symétrie azimutale, comme c'est le cas dans nos expériences, nous pouvons obtenir la structure radiale à partir d'une inversion d'Abel de l'intensité émise en différentes positions latérales en balayant toute la section transversale de la colonne de plasma [24-26]. Cependant, dans une décharge d'argon, il n'a pas été possible d'obtenir la distribution radiale de  $n_e$  ou  $T_g$  dû au fait que l'intensité d'émission de  $N_2^+$ , OH ou  $H_\beta$  est trop faible. Dans ce cas, nous avons effectué des mesures latérales de  $T_g$  (voir chapitres 5 et 6) en utilisant  $N_2^+$  et non OH. Les motifs de ce choix sont exposés dans cette section.

La figure 2.11 compare la température de rotation mesurée latéralement, suivant le diamètre du tube à partir des espèces moléculaires OH et  $N_2^+$  dans une décharge d'argon en fonction de la pression. La valeur de  $T_{\text{rot}}$  obtenue avec OH varie entre 1750 et 2600 K alors que celle obtenue à partir de  $N_2^+$  se situe entre 2900 et 5000 K. Dans les deux cas, la température du gaz augmente avec la pression car les collisions élastiques entre les électrons et les particules lourdes sont de plus en plus importantes. Cependant, nous observons une variation et une température plus faibles pour la bande OH que pour la bande  $N_2^+$ . Ceci pourrait être dû au fait que le maximum d'intensité émise par l'ion moléculaire de l'azote se trouve sur l'axe de la décharge (figure 2.12 (a)) alors que l'émission du radical OH a lieu hors axe (figure 2.12 (b)). Ainsi, déterminer  $T_{\text{rot}}$  à partir d'une mesure latérale de OH ou de  $N_2^+$  ne reflète pas la température de la décharge à une même position radiale, ce qui expliquerait la différence de températures observée sur la figure 2.5. Pour avoir des mesures du radical OH représentatives du centre de la décharge, il est nécessaire d'effectuer une inversion d'Abel.

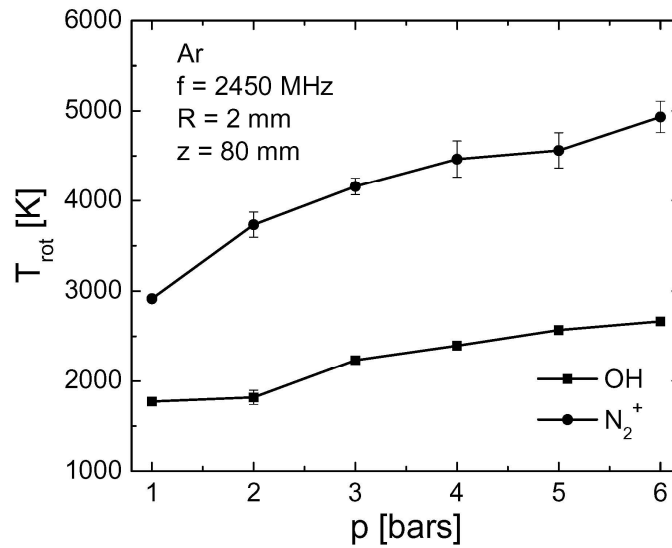


Figure 2. 11: Comparaison de la température de rotation mesurée latéralement suivant une corde passant par le diamètre du tube à partir du radical OH et de l'ion positif  $\text{N}_2^+$  dans une décharge d'argon à 2450 MHz, pour un rayon interne du tube à décharge de 2 mm et pour une position axiale  $z = 80$  mm.

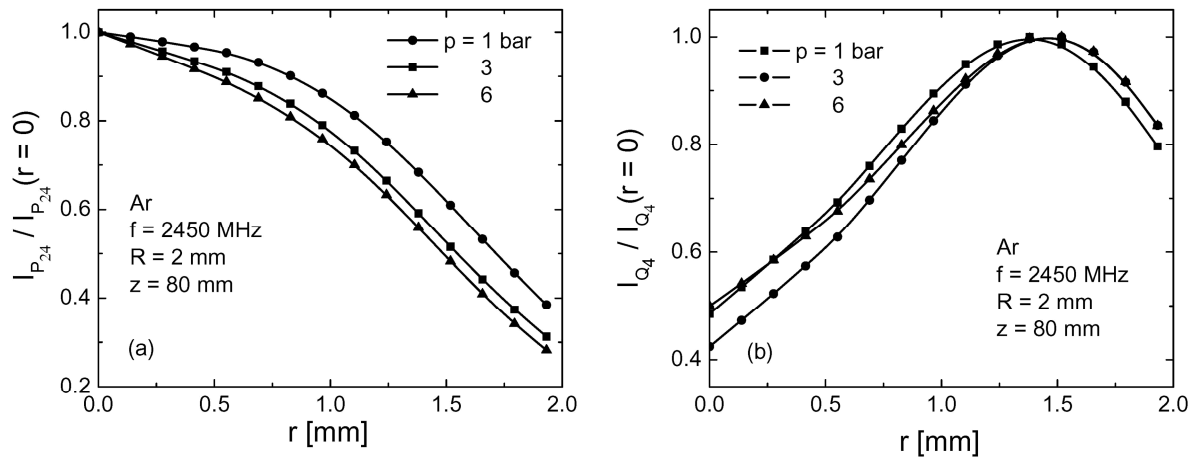


Figure 2. 12 : Profils radiaux d'intensité d'émission normalisée de l'ion moléculaire de l'azote (a) et du radical OH (b) en fonction de la pression dans une décharge de Ar à 2450 MHz, pour un rayon interne du tube à décharge de 2 mm et à une position axiale  $z = 80$  mm.

## Bibliographie

- [1] Griem, H.R., Plasma spectroscopy, McGraw-Hill, New York, 1964.
- [2] Kepple, P., and Griem, H.R., Improved Stark Profile Calculations for the Hydrogen Lines  $H_{\alpha}$ ,  $H_{\beta}$ ,  $H_{\gamma}$ , and  $H_{\delta}$ , Phys. Rev. **173**, 317 (1968).
- [3] Wiese, W. L., Spectroscopic diagnostics of low temperature plasmas: techniques and required data, Spectrochim. Acta B **46**, 831 (1991).
- [4] Konjević, N., Plasma broadening and shifting of non-hydrogenic spectral lines: present status and applications, Physic Reports **316**, 339 (1999).
- [5] Christova, M., Castaños-Martínez, E., Calzada, M.D., Kabouzi, Y., Luque, J. M., and Moisan, M., Electron Density and Gas Temperature from line Broadening in an Argon Surface-Wave-Sustained Discharge at Atmospheric Pressure, Appl. Spectroscopy, **58**, 9 (2004).
- [6] Izarra, C., UV OH spectrum used as a molecular pyrometer, J. Phys. D: Appl. Phys. **33**, 1697 (2000).
- [7] Abdallah, M. H., and Mermet, J. M., Comparison of temperature measurements in ICP and MIP with Ar and He as plasma gas, Spectrochim. Acta, **37 B**, 391-397, (1982).
- [8] Engel, U., Prokisch, C., Voges, E., Hieftje, G. M. and Broekaert, J. A. C., Spatially resolved measurements and plasma tomography with respect to the rotational temperatures for a microwave plasma torch, Journal of Analytical Atomic Spectroscopy, **13**, 955-961, (1998).
- [9] Workman, J. M., Brown, P. G., Miller, D. C., Seliskar, C. J., and Caruso, J.A., Spectroscopic Temperature Determination for a Microwave-Induced Helium Plasma Formed in a Laminar Flow Torch, Appl. Spec. **40**, No. 6, 857, (1986).
- [10] Hasegawa, T., and Winefordner, J. D., Rotational, vibrational and electronic excitation of a neutral nitrogen molecule in the ICP, Spectrochim. Acta, **42 B**, 651, (1987).
- [11] Moussounda, P. S., Ranson, P., and Mermet, J. M., Spatially resolved spectroscopic diagnostics of an argon MIP produced by surface wave propagation (Surfatron), Spectrochim. Acta, **40 B**, 641, (1985).
- [12] Abila, P.A., Trassy, C., Rotational temperatures and LTE in argon ICP, Mikrochim. Acta **3**, 159–168, (1989).

- [13] P. Bruggeman, D. Schram, M.Á. González, R. Rego, M.G. Kong, C. Leys, Characterization of a direct dc-excited discharge in water by optical emission spectroscopy, *Plasma Sources Sci. Technol.* **18** 025017 (2009).
- [14] Van der Mullen, J. and Jonkers, J., Fundamental comparison between non-equilibrium aspects of ICP and MIP discharges, *Spectrochim. Acta B* **54**, 1017 (1999).
- [15] Yanguas-Gil, A., Cotrino, J. and González-Elipé, A.R., Measuring the electron temperature by optical emission spectroscopy in two temperature plasmas at atmospheric pressure: A critical approach, *J. Appl. Phys.*, **99**, 033104 (2006).
- [16] Hindmarsh, W., and Farr, J., in *Progress in Quantum Electronics*, J. H. Sanders and S. Stenholm, Eds. (Pergamon Press, Oxford, 1972), pp. 169-174.
- [17] Trassy, C. and Tazeem, A., Simulation of atomic and ionic absorption and emission spectra for thermal plasma diagnostics: application to a volatilisation study in a plasma jet, *Spectrochim. Acta B*, **54**, 581 (1999).
- [18] Moisan, M., *Physique Atomique et Moléculaire, Cours*, Université de Montréal.
- [19] Margot, J., Studies of emission spectra in helium plasmas at atmospheric pressure and local thermodynamical equilibrium, *Phys. Plasmas* **8**, 2525 (2001).
- [20] Van der Mullen, J.A.M., On the atomic state distribution function in inductively coupled plasmas I. Thermodynamic equilibrium considered on the elementary level (Review Article), *Spectrochim. Acta, Part B* **44**, 1067 (1989).
- [21] Van der Mullen, J.A.M., On the atomic state distribution function in inductively coupled plasmas II: The stage of local thermal equilibrium and its validity region, *Spectrochim. Acta, Part B* **45**, 1 (1990).
- [22] Mermet., J.M., dans *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy, Part II : Applications and instruments*, P. Boumans, Ed. (Wiley-Interscience, Amsterdam, 1987), Chap X.
- [23] Dieke, G.H. and Crosswhite, H.M., The ultraviolet bands of OH Fundamental data, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **2**, 97 (1962).
- [24] Kabouzi, Y., Thèse de doctorat, Département de Physique (2003).
- [25] Fauchais P., Coudert J.F., Vardelle M., *Diagnostics in thermal plasma processing*, Plasma Diagnostics, vol 1, Auciello O, and Flamm D.L. editors, Plasma-Materials Interactions.

- [26] Nestor, O.H., and Olsen, H.N., Numerical Methods for Reducing Line and Surface Probe Data, SIAM Rev. **2**, 200 (1960).
- [27] Moisan, M. et Zakrzewski, Z., Plasma sources based on the propagation of electromagnetic surface waves, J. Phys. D : Appl. Phys. **24**, 1025 (1991).
- [28] Moisan, M., Zakrzewski, Z. et Pantel, R., The theory and characteristics of an efficient surface wave launcher (surfatron) producing long plasma columns, J. Phys. D : Appl. Phys. **12**, 219 (1979).
- [29] Moisan, M., Zakrzewski, Z., Pantel, R. and Leprince, P., Waveguide-based launcher to sustain long plasma columns through the propagation of an electromagnetic surface wave, IEEE Trans. Plasma Sci. **12**, 203 (1984).
- [30] Fleisch, T., Kabouzi, Y., Moisan, M., Pollak, J., Castaños-Martínez, E., Nowakowska, H., and Zakrzewski, Z., Designing an efficient micro-wave plasma source, independent of operating conditions, at atmospheric pressure, Plasma Sources Sci. Technol. **16**, 173-182 (2007).

## Chapitre 3: Modélisation des décharges entretenues par des ondes électromagnétiques de surface dans le néon et l'argon à la pression atmosphérique

Une caractéristique marquante des décharges produites par la propagation des ondes de surface est que les propriétés de l'onde dépendent de celles du plasma et vice versa [1-10]. De ce fait, pour décrire correctement ce type de décharge, il est nécessaire de résoudre simultanément les équations décrivant le champ électrique de l'onde et le plasma : le modèle est auto-cohérent par nature.

Les modèles auto-cohérents développés jusqu'à maintenant pour décrire les plasmas d'onde de surface (POS) à la pression atmosphérique (PA) obtiennent la densité électronique ( $n_e$ ) à partir de l'équation de Saha [11, 12]. Cette équation ne doit normalement être utilisée que dans les décharges électriques à forte densité électronique ( $n_e \geq 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) et, donc, proches de l'équilibre thermodynamique local [13] (arcs électriques, ICP), ce qui n'est pas le cas des POS à la PA. Néanmoins, les résultats qui en résultent semblent rendre compte du comportement global d'une telle décharge dans des tubes capillaires, leur petit diamètre empêchant d'ailleurs le phénomène de contraction de se développer. Pour décrire plus correctement les POS à la PA et en même temps pouvoir analyser les mécanismes responsables de la contraction, il est nécessaire de recourir à un modèle incluant les différentes espèces et les différents processus collisionnels qui interviennent dans la cinétique de la décharge. Dans cet objectif, nous avons développé un modèle cinétique auto-cohérent dans l'argon [14, 15] et le néon en nous limitant cependant, dans la prise en compte des niveaux d'énergie, au niveau fondamental, aux états excités neutres des configurations  $np^5(n+1)s$  et  $np^5(n+1)p$  ( $n = 2$  pour le Ne et  $n = 3$  pour l'Ar) ainsi qu'aux ions atomiques et moléculaires dans leur état fondamental ( $X^+$  et  $X_2^+$ ). Dans ce chapitre, nous allons exposer les bases analytiques de ce modèle. Nous commencerons par examiner les processus collisionnels qui peuvent être importants à pressions élevées ( $p > 5$  Torr). Ensuite, nous présenterons les équations hydrodynamiques qui décrivent le plasma ainsi que la partie électrodynamique rendant compte de la propagation de l'onde de surface. Pour terminer, nous indiquerons comment obtenir la structure axiale de la décharge en

utilisant l'approximation de l'uniformité locale. Les simulations ainsi obtenues pour les décharges de néon et d'argon seront présentées au chapitre suivant.

### 3.1 Cinétique des décharges entretenues à la pression atmosphérique

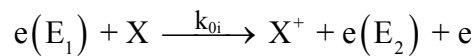
Dans cette section nous allons présenter les mécanismes de création et de perte des particules chargées [13, 16-20] qui sont pris en compte dans le modèle. Du fait qu'à pressions élevées ( $p > 5$  Torr) les ions moléculaires jouent un rôle déterminant dans la cinétique de la décharge, nous analyserons leur cycle de production et de disparition [21, 22].

#### 3.1.1 Mécanismes de création et de perte des particules chargées

##### Mécanismes de création des particules chargées

Lorsque la pression dépasse quelques Torr, la création des particules chargées se fait par ionisation directe et par étapes [23]:

L'ionisation directe domine lorsque le degré d'ionisation du gaz est relativement faible (plasmas de pressions de l'ordre du Torr ou moins). Ce processus a lieu lorsqu'un atome X dans son état fondamental entre en collision avec un électron  $e$  doté d'une énergie  $E_1$  supérieure à l'énergie d'ionisation de l'atome, soit

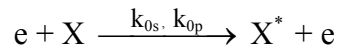


où  $E_2$  est l'énergie de l'électron après collision,  $X^+$  représente l'ion atomique créé et  $k_{0i}$  est le coefficient caractérisant cette réaction.

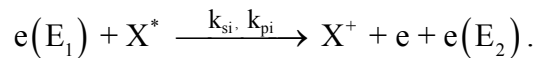
L'ionisation par étapes: lorsque la densité électronique est plus importante (pour des pressions dépassant quelques Torr), en plus de l'ionisation directe, l'ionisation peut



s'effectuer par étapes. Les atomes sont initialement portés par impact électronique dans un état excité (configuration s ou p) selon la réaction



( $X^*$  représente l'atome dans un état excité), puis ensuite ionisés par une seconde collision électronique



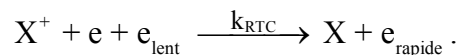
Pour que cette réaction-ci se produise, il faut que  $E_1 \geq E_{\text{ionisation}} - E^*$  où  $E_{\text{ionisation}}$  est l'énergie-seuil d'ionisation de l'atome et  $E^*$  l'énergie de l'atome préalablement excité.

### Mécanismes de perte des particules chargées

Nous distinguerons principalement deux mécanismes de perte des espèces chargées à haute pression: la diffusion ambipolaire vers les parois des électrons et des ions où ceux-ci se recombinent par la suite, et la recombinaison en volume.

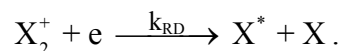
La recombinaison en volume peut être classée en deux types: la recombinaison à trois corps et la recombinaison dissociative.

La recombinaison à trois corps d'un ion atomique se produit selon la réaction



La réaction inverse est l'ionisation directe.

La recombinaison dissociative a lieu lorsqu'un électron  $e$  se recombine avec un ion moléculaire  $X_2^+$  selon la réaction



L'énergie libérée lors de cette réaction est généralement supérieure à celle du premier niveau excité des atomes X résultants, ce qui fait que l'un de ces atomes se retrouvera dans un état excité  $X^*$ . Tout excédent d'énergie est transféré en énergie cinétique aux atomes neutres.

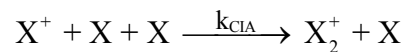
Sur une large plage de pression allant de quelques Torr ( $p \geq 1$  Torr dans l'argon) à la pression atmosphérique, la recombinaison dissociative des ions moléculaires est de loin le mécanisme dominant des pertes de particules chargées [24-26] car son coefficient de réaction est très élevé. Cependant, à des pressions supérieures à l'atmosphérique, la recombinaison à trois corps peut devenir importante du fait d'une beaucoup plus grande densité électronique [13].

### 3.1.2 Mécanismes de création et de destruction des ions moléculaires

#### Mécanismes de création des ions moléculaires

##### a) Conversion de l'ion atomique assistée par un atome

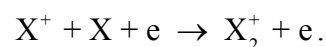
Dans les décharges de gaz rares à la pression atmosphérique, les ions moléculaires sont principalement créés par conversion de l'ion atomique  $X^+$  en ion moléculaire  $X_2^+$  selon la réaction à trois corps entre particules lourdes :



où X représente l'atome dans son état fondamental et  $X_2^+$  l'ion moléculaire. Le coefficient de réaction présente une forte dépendance en fonction de la température du gaz, diminuant lorsque cette dernière augmente.

##### b) Conversion de l'ion atomique assistée par un électron

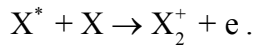
Cette réaction à trois corps faisant intervenir un électron se produit lorsque la densité électronique est suffisamment élevée :



Dans les décharges de néon et d'argon à la PA, ce processus est négligeable. Cependant, à des pressions supérieures à la pression atmosphérique il pourrait devenir important par suite de l'augmentation de la densité électronique.

### c) Ionisation associative

L'ionisation associative est le processus inverse de la recombinaison dissociative

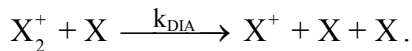


Ce processus est important lorsque la température électronique  $T_e$  est très élevée comme c'est le cas dans la décharge d'hélium [27]. Nous l'avons négligé pour le néon et l'argon qui présentent une  $T_e$  moins importante.

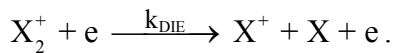
## **Mécanismes de destruction des ions moléculaires**

### a) Dissociation par impacts atomique et électronique

Lorsque la température du gaz est suffisamment élevée, la densité des ions moléculaires décroît du fait de leur dissociation par impact atomique. C'est la réaction inverse de celle conduisant à la conversion des ions atomiques en ions moléculaires



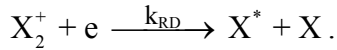
La dissociation par impact électronique, l'inverse de la conversion de l'ion atomique assistée par un électron, est donnée par la réaction :



Comme pour la recombinaison dissociative, ce processus présente un coefficient de réaction très élevé [28], ce qui rend nécessaire son inclusion dans notre modèle cinétique.

### b) Recombinaison dissociative

Comme nous l'avons déjà indiqué, la recombinaison dissociative est le mécanisme de perte de charges le plus important à la pression atmosphérique [24-26] et suit la réaction :



## **3.2 Modèle auto-cohérent de la décharge de néon et d'argon**

Dans cette section, nous allons exposer le modèle auto-cohérent que nous avons développé pour décrire les plasmas d'onde de surface créés dans du néon et de l'argon à la pression atmosphérique. Nous commencerons par présenter les espèces chargées et excitées qui interviennent ainsi que les processus collisionnels pris en compte par le modèle. Ensuite, nous décrirons les équations de bilan des particules chargées et de conservation de l'énergie que nous avons utilisées pour caractériser le plasma. Pour terminer, nous présenterons la partie électrodynamique décrivant la propagation de l'onde de surface et l'équation de bilan de puissance onde-plasma.

### **3.2.1 Modèle cinétique de la décharge de néon et d'argon**

Le modèle auto-cohérent développé pour les décharges de néon et d'argon à la pression atmosphérique tient compte de deux types d'espèces de particules: les électrons et les particules lourdes. À la pression atmosphérique, les collisions élastiques entre les particules de la même espèce sont beaucoup plus importantes qu'à pression réduite, ce qui nous permet de caractériser chaque groupe de particules par une fonction de distribution en énergie Maxwellienne avec sa "température" correspondante. La température des particules lourdes est représentée par  $T_g$  (température du gaz) et celle des électrons par  $T_e$  (température électronique). Les particules lourdes considérées par le modèle comprennent celles du niveau fondamental ( $X$ ), des états excités neutres des configurations  $np^5(n+1)s$  ( $X(s)$ ) et  $np^5(n+1)p$  ( $X(p)$ ) ( $n = 2$  pour le Ne et 3 pour l'Ar) et les ions atomiques ( $X^+$ ) et

moléculaires ( $X_2^+$ ) dans leur état fondamental. Les configurations X(s) et X(p) sont formées respectivement de 4 (deux métastable et deux résonants) et 10 niveaux d'énergie. Pour chacune des configurations, ces niveaux sont traités en bloc. L'énergie du bloc résulte de la somme des énergies de chaque état pondérée par sa dégénérescence et divisée par la somme des ses poids statistiques [29, 30] :

$$\epsilon_{\text{bloc}} = \frac{\sum_i g_i \epsilon_i}{\sum_i g_i} \quad \text{Équation 3. 1}$$

De façon similaire, la section efficace moyenne du bloc est donnée par l'expression [29, 30]:

$$\sigma_{\text{ab}} = \frac{\sum_{ij} g_i \sigma_{ij}}{\sum_i g_i} \quad \text{Équation 3. 2}$$

où les indices a et i se réfèrent à la configuration initiale et aux états correspondants alors que b et j se rapportent à la configuration finale et aux états connexes.

Chaque processus d'impact électronique est caractérisé par un coefficient de réaction obtenu par intégration des sections efficaces collisionnelles sur une fonction de distribution en énergie de nature Maxwellienne :

$$k = \sqrt{\frac{2e}{m_e}} \int_0^\infty \sigma(u) F(u) du \quad \text{Équation 3. 3}$$

où e et  $m_e$  représentent la charge et la masse de l'électron,  $\sigma(u)$  la section efficace de collision en fonction de l'énergie u et F(u) représente la fonction Maxwellienne de distribution en énergie dont l'expression est :

$$F(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{u^{1/2}}{u_e^{3/2}} e^{-\frac{u}{u_e}} \quad \text{Équation 3. 4,}$$

où  $u_e$  représente la température des électrons exprimée en eV.

Le diagramme d'énergie et la liste des réactions considérées dans le modèle sont représentés dans la figure 3.1 et au tableau 3.1. Les coefficients de réaction  $k_{s0}$ ,  $k_{p0}$  et  $k_{ps}$  ont été calculés en les supposant liés par le principe de micro-réversibilité à, respectivement,  $k_{0s}$ ,  $k_{0p}$  et  $k_{sp}$ , donc à partir de l'expression :

$$k_{ji} = \frac{g_i}{g_j} e^{\varepsilon_{ij}/T_e} k_{ij} \quad \text{Équation 3. 5,}$$

où  $k_{ij}$  est le coefficient de réaction du processus direct ( $k_{0s}$ ,  $k_{0p}$  et  $k_{sp}$ ),  $\varepsilon_{ij}$  la différence d'énergie entre les niveaux et  $g_i$  et  $g_j$  leur poids statistique.

Le coefficient de réaction de la dissociation par impacts atomiques  $k_{DIA}$  ( $X_2^+ + X \rightarrow X^+ + X + X$ ) a été obtenu par application du principe de micro-réversibilité à la réaction de conversion de l'ion atomique en ion moléculaire ( $X^+ + X + X \rightarrow X_2^+ + X$ ) [21]:

$$k_{DIA} X X_2^+ (eq) = k_{CIA} X^2 X^+ \quad \text{Équation 3. 6,}$$

où  $k_{CIA}$  est le coefficient de conversion des ions atomiques, soit finalement:

$$k_{DIA} = \frac{X X^+}{X_2^+ (eq)} k_{CIA} \quad \text{Équation 3. 7}$$

où  $X_2^+ (eq)$  est la densité des ions moléculaires en supposant que sa formation par conversion de l'ion atomique est en équilibre avec sa destruction par impacts atomiques. Cette densité peut être obtenue par une équation de Saha modifiée [21]:

$$X_2^+ (eq) = X^+ X Q_{rot} Q_{vib} \left( \frac{h}{\sqrt{2\pi\mu k_B T_g}} \right)^3 e^{\frac{E_{diss}}{k_B T_g}} \quad \text{Équation 3. 8}$$

où  $\mu$  représente la masse réduite du système atome-ion,  $Q_{vib}$  et  $Q_{rot}$  sont respectivement les fonctions de partition des états vibrationnels et rotationnels. L'énergie de dissociation  $E_{diss}$  des ions moléculaires est de 1.5 eV dans le néon [31] et de 1.3 eV dans l'argon [32-35].

La valeur des coefficients de réaction calculée pour le néon et l'argon se trouve respectivement dans les annexes 3.1 et 3.2.

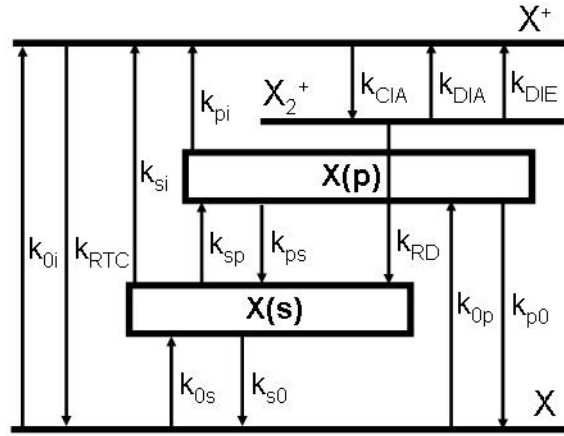
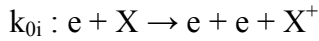


Figure 3.1: Représentation schématique du diagramme d'énergie de l'argon avec les processus collisionnels élémentaires considérés dans le modèle et identifiés par leurs coefficients de réaction. Les états d'énergie de la configuration X(s) et ceux de la configuration X(p) sont traités en bloc.

### Réactions

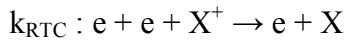
### Ref. Ne

### Ref. Ar



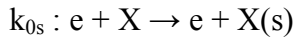
[36]

[14, 15]



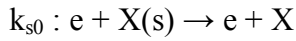
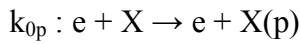
[17]

[17]



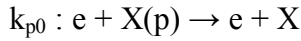
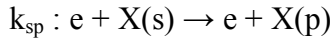
[37]

[14, 15]

Inv.  $k_{0s}$ Inv.  $k_{0s}$ 

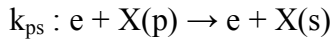
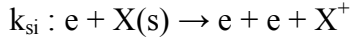
[37]

[19]

Inv.  $k_{0p}$ Inv.  $k_{0p}$ 

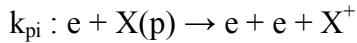
[38]

[19]

Inv.  $k_{sp}$ Inv.  $k_{sp}$ 

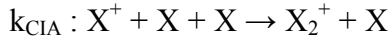
[39]

[14, 15]



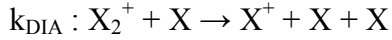
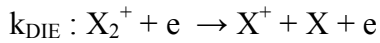
[39]

[19]



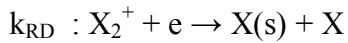
[31]

[14, 15, 41]

Inv.  $k_{CIA}$ Inv.  $k_{CIA}$ 

[21, 28]

[21, 28]



[40]

[40]

Tableau 3.1: Processus collisionnels inclus dans le modèle. Le symbole X réfère au néon ou à l'argon.

### 3.2.2 Les équations du plasma

Dans cette section, nous allons établir les équations de conservation de l'énergie des électrons et du gaz ainsi que les équations de bilan création-perte des particules chargées et des états excités. Nous rappelons que le plasma est formé de trois espèces de particules chargées (électron,  $X^+$  et  $X_2^+$ ) en plus des particules neutres de l'argon (états fondamental et excités  $X(s)$  et  $X(p)$ ). Les électrons acquièrent leur énergie dans le champ électrique de l'onde de surface, puis transfèrent celle-ci par collisions élastiques et inélastiques aux particules neutres. Dans les conditions de décharge considérées, la fréquence de collisions inélastiques est négligeable devant celle des collisions élastiques pour le transfert de quantité de mouvement, de sorte que la perte d'énergie des électrons par collisions élastiques (chauffage du gaz) est de loin le mécanisme le plus important.

#### Équations de bilan des particules chargées et des états excités

Pour obtenir le profil radial de la densité électronique dans la colonne de plasma, il faut établir le bilan création-perte de chaque espèce chargée ou excitée.

À l'état stationnaire, l'équation de conservation (bilan) des électrons s'écrit :

$$-\nabla(D_{ae}\nabla n_e) + k_{oi}X n_e + k_{si}X(s)n_e + k_{pi}X(p)n_e - k_{RD}X_2^+n_e - k_{RTC}X^+n_e^2 = 0$$

Équation 3. 9

où le terme  $-\nabla(D_{ae}\nabla n_e)$  représente les pertes d'électrons par diffusion ambipolaire. Le coefficient de diffusion ambipolaire des électrons  $D_{ae}$  se calcule d'après l'expression :

$$D_{ae} = \frac{D_e}{e} \left( \frac{X^+}{n_e} + \frac{X_2^+}{n_e} \right) \quad \text{Équation 3. 10}$$

où  $D_e = \frac{k_B T_e}{m_e v_{en}}$ ,  $e = -\frac{e}{m_e v_{en}}$  et  $\frac{X^+}{n_e}$  et  $\frac{X_2^+}{n_e}$  sont, respectivement, les mobilités des ions atomiques et moléculaires [42].



La densité des états excités ( $X(s)$ ,  $X(p)$ ) et des ions moléculaires ( $X_2^+$ ) s'obtient à partir de leur équation de bilan respectif et celle des ions atomiques ( $X^+$ ) par l'équation de neutralité de charges.

Équation de bilan des états  $X(s)$

$$-\nabla \left( D_{X(s)} \nabla X(s) \right) + k_{0s} X n_e + k_{ps} X(p) n_e + k_{RD} X_2^+ n_e - k_{s0} X(s) n_e - k_{sp} X(s) n_e - k_{si} X(s) n_e = 0$$

Équation 3. 11

Équation de bilan des états  $X(p)$

$$-\nabla \left( D_{X(p)} \nabla X(p) \right) + k_{0p} X n_e + k_{sp} X(s) n_e - k_{p0} X(p) n_e - k_{ps} X(p) n_e - k_{pi} X(p) n_e = 0$$

Équation 3. 12

Équation de bilan des ions moléculaires  $X_2^+$

$$-\nabla \left( D_{X_2^+} \nabla X_2^+ \right) + k_{CIA} X^2 X^+ - k_{RD} X_2^+ n_e - k_{DIA} X_2^+ X - k_{DIE} X_2^+ n_e = 0$$

Équation 3. 13

Équation de neutralité des charges

$$n_e = X^+ + X_2^+ \quad \text{Équation 3. 14}$$

Les conditions frontières pour résoudre ces équations sont [44]:

$$\left. \frac{dx}{dr} \right|_{r=0} = \left. \frac{dx}{dr} \right|_{r=R} = 0 \quad \text{Équation 3. 15}$$

ou x représente successivement  $n_e$ ,  $X(s)$ ,  $X(p)$  ou  $X_2^+$ .

La densité des neutres à l'état fondamental est obtenue par la loi de Dalton :

$$X = \frac{p}{k_B T_g} - n_e \left( 1 + \frac{T_e}{T_g} \right) \quad \text{Équation 3. 16}$$

où  $p$  représente la pression de la décharge et  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

### Équation de conservation de l'énergie des électrons

En négligeant les pertes par collisions inélastiques, l'équation de conservation d'énergie des électrons s'écrit :

$$\nabla(\lambda_e \nabla T_e) + \sigma |E|^2 - \frac{3}{2} n_e \delta v k_B (T_e - T_g) = 0 \quad \text{Équation 3. 17}$$

où  $\delta = 2m_e/M$ ,  $M$  étant la masse atomique du néon ou de l'argon. La conductivité thermique des électrons est notée  $\lambda_e$ ,  $|E| = \sqrt{|E_{zp}|^2 + |E_{rp}|^2}$  est l'intensité du champ micro-ondes dans le plasma (voir section 3.2.3) et  $k_B$  la constante de Boltzmann ( $1.38 \cdot 10^{-23}$  J/K). La conductivité électrique du plasma, notée  $\sigma$ , s'écrit:

$$\sigma = \frac{e^2 n_e}{m_e} \frac{\nu}{\nu^2 + \omega^2}. \quad \text{Équation 3. 18.}$$

La fréquence de collisions élastiques  $\nu$  représente la somme des fréquences de collisions électron-neutre et électron-ion pour le transfert de quantité de mouvement :

$$\nu = \nu_{en} + \nu_{ei} \quad \text{Équation 3. 19.}$$

La fréquence de collisions électron-neutre  $\nu_{en}$  est donnée numériquement en  $s^{-1}$  par l'expression [37, 43]:

$$\nu_{en}(\text{Ne}) = 1.1 \cdot 10^{-8} T_e^{0.75} \text{ Ne} \quad \text{Équation 3. 20}$$

$$\nu_{en}(\text{Ar}) = 1.84 \cdot 10^{-8} T_e^{1.5} \text{ Ar} \quad \text{Équation 3. 21}$$

où  $T_e$  est la température électronique en eV et Ne et Ar représentent la densité des atomes neutres du néon et de l'argon en  $\text{cm}^{-3}$ .

La fréquence des collisions électron-ion (la même pour l'argon et le néon) est [42]:

$$v_{ei} = 4.8 \frac{n_e}{T_e^{3/2}} \ln \left( \frac{T_e^{3/2}}{1.21 \cdot 10^{-4} \sqrt{n_e}} \right) \quad \text{Équation 3. 22}$$

avec  $n_e$  en  $\text{cm}^{-3}$  et  $T_e$  en kelvin.

La conductivité thermique des électrons peut être calculée à partir du coefficient de diffusion libre  $D_e$  des électrons suivant [44]:

$$\lambda_e = \frac{5}{2} n_e D_e = \frac{5}{2} \frac{n_e k_B T_e}{m_e v}. \quad \text{Équation 3. 23.}$$

Les équations frontières pour résoudre l'équation de la température électronique sont [10, 45]:

$$\left. \frac{dT_e}{dr} \right|_{r=0} = \left. \frac{dT_e}{dr} \right|_{r=R} = 0. \quad \text{Équation 3. 24}$$

### Équation de conservation de l'énergie du gaz

L'équation différentielle décrivant la conservation de l'énergie du gaz et permettant d'obtenir la distribution radiale de sa température se lit :

$$\nabla (\lambda_g \nabla T_g) + \frac{3}{2} n_e \delta v k_B (T_e - T_g) = 0 \quad \text{Équation 3. 25}$$

où  $\lambda_g$  est la conductivité thermique du gaz. La variation de  $\lambda_g$  en fonction de  $T_g$  est obtenue par le logiciel de calcul thermodynamique T&T winner [46] :

$$\lambda_{g_{Ne}} (\text{W/mK}) = 8.3 \cdot 10^{-4} T_g^{0.65} (\text{K}), \quad \text{Équation 3. 26}$$

$$\lambda_{g_{Ar}} (\text{W/mK}) = 3.5 \cdot 10^{-4} T_g^{0.68} (\text{K}). \quad \text{Équation 3. 27}$$

Les conditions aux frontières imposées pour résoudre cette équation sont :

$$\left. \frac{dT_g}{dr} \right|_{r=0} = 0 \quad \text{Équation 3. 28}$$

$$T_g(r = R) = 900 \text{ K} \quad \text{Équation 3. 29.}$$

La valeur de la température du gaz sur la paroi du tube à décharge  $T_g(r = R)$  est tirée de nos résultats expérimentaux [47].

### 3.2.3 Équations des champs de l'onde de surface et relation de dispersion

Dans le cas présent, la décharge est entretenue par la propagation d'une onde électromagnétique de surface de symétrie azimutale dans le mode TM (transverse magnétique) [1-5, 10, 48] qui utilise comme milieu de propagation la colonne de plasma et les diélectriques qui l'entourent : tube à décharge et vide (voir figure 3.2). Dans cette section, nous allons exprimer les équations des champs  $E_z$ ,  $E_r$  et  $H_\phi$  (coordonnées cylindriques) qui décrivent la propagation de l'onde dans ces trois milieux ainsi que leur relation de dispersion pour obtenir  $\beta$ , le coefficient de propagation de l'onde et  $\alpha$ , celui de son atténuation.

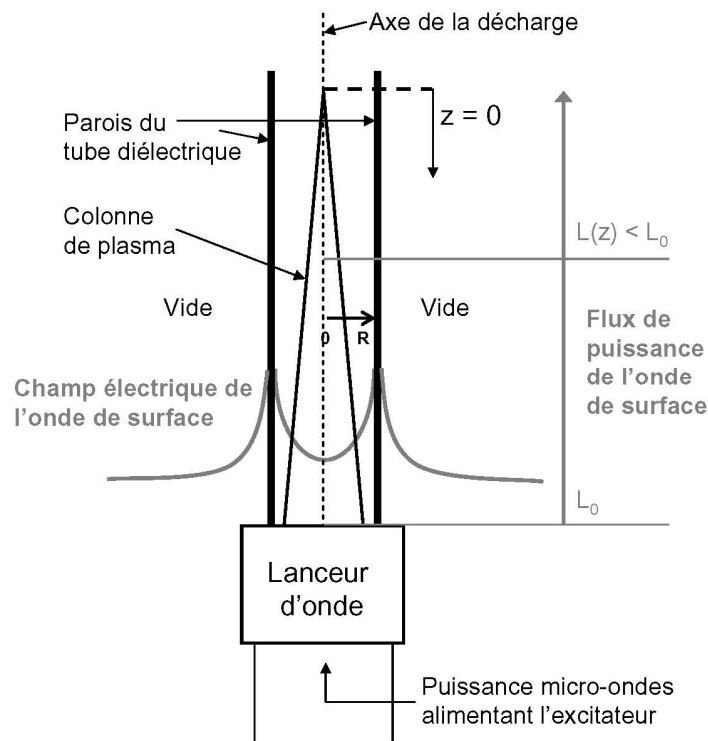


Figure 3.2 : Schéma de principe de la formation d'une colonne de plasma entretenue par une onde électromagnétique de surface dans un tube diélectrique à partir d'un applicateur de champ à interstice de lancement (mode TM : symétrie azimutale).

Le milieu plasma peut être décrit par sa permittivité (relative à celle du vide) suivant l'expression :

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega(\omega + i\nu)} \quad \text{Équation 3. 30}$$

où  $\omega_{pe} = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\varepsilon_0 m_e}}$  est la pulsation du plasma d'électrons,  $\nu$  la fréquence de collisions élastiques électron-particule lourde pour le transfert de quantité de mouvement,  $n_e$  la densité électronique et  $\omega$  la pulsation du champ de l'onde de surface.  $\varepsilon_0$ ,  $e$  et  $m_e$  sont, respectivement, la permittivité du vide, la charge élémentaire (en valeur absolue) et la masse de l'électron ;  $i$  est l'opérateur imaginaire. La fréquence  $\nu$  est donnée par l'équation 3.19. Sachant que l'onde se propage suivant un mode TM ( $E_z$ ,  $E_r$ ,  $H_\phi$ ) et en supposant que les variations axiales de  $z$  sont suffisamment lentes pour utiliser l'approximation WKB ( $e^{-i\omega t + ikz}$ ), l'équation différentielle décrivant la variation radiale de l'intensité de la composante axiale du champ électrique dans le plasma s'écrit:

$$\frac{d^2 E_z}{dr^2} + \left[ \frac{1}{r} + \frac{k^2}{k_p^2 \varepsilon} \frac{d\varepsilon_p}{dr} \right] \frac{dE_z}{dr} - k_p^2 E_z = 0 \quad \text{Équation 3. 31,}$$

où  $k_p^2 = k^2 - \beta_0^2 \varepsilon_p$  avec  $\beta_0 = \omega/c$ ,  $c$  étant la vitesse de la lumière dans le vide et  $k = \beta + i\alpha$  est le nombre d'onde dans le milieu. Les composantes  $E_r$  et  $H_\phi$  du champ électrique et magnétique (mode TM) sont reliés à la composante axiale du champ électrique par des relations découlant des équations de Maxwell [50] selon:

$$E_r = \frac{-ik}{k_p^2} \frac{dE_z}{dr} \quad \text{Équation 3. 32,}$$

$$H_\phi = -\frac{i\omega\varepsilon_0\varepsilon_p}{k_p^2} \frac{dE_z}{dr} \quad \text{Équation 3. 33.}$$

Nous devons aussi décrire les variations des composantes du champ dans le tube diélectrique et dans le vide entourant le plasma. Les expressions sont les suivantes :

i) dans le tube diélectrique :

$\epsilon_d = \epsilon_{dr} + i\epsilon_{di}$ , dans le cas de la silice fondue,  $\epsilon_d = 3.78 + i 10^{-4}$ , et l'intensité des composantes des champs de cette onde est donnée par :

$$E_z^d = B I_0(k_d r_d) + C K_0(k_d r_d) \quad \text{Équation 3. 34}$$

$$E_r^d = \frac{-ik}{k_d} [B I_1(k_d r_d) + C K_1(k_d r_d)] \quad \text{Équation 3. 35}$$

$$H_\phi^d = \frac{-i\omega\epsilon_0\epsilon_d}{k_d} [B I_1(k_d r_d) + C K_1(k_d r_d)] \quad \text{Équation 3. 36}$$

où:  $k_d^2 = k^2 - \beta_0^2 \epsilon_d$  et  $R \leq r_d \leq R'$  ( $R$ : rayon interne du tube à décharge;  $R'$ : rayon externe du tube à décharge)

ii) dans le vide

$\epsilon_r = 1$ , avec les composantes:

$$E_z^v = D K_0(k_v r_v) \quad \text{Équation 3. 37}$$

$$E_r^v = \frac{ik}{k_v} D K_1(k_v r_v) \quad \text{Équation 3. 38}$$

$$H_\phi^v = \frac{i\omega\epsilon_0\epsilon_v}{k_v} D K_1(k_v r_v) \quad \text{Équation 3. 39}$$

où  $k_v^2 = k^2 - \beta_0^2$  et  $r_v \geq R'$ .  $I_0$  et  $I_1$  sont les fonctions de Bessel modifiées respectivement de première espèce d'ordre zéro et d'ordre un,  $K_0$  et  $K_1$  les fonctions de Bessel modifiées de seconde espèce d'ordre zéro et un.

Les composantes tangentielles du champ,  $E_z$  et  $H_\phi$  dans notre cas, doivent être continues à l'interface plasma-diélectrique et diélectrique-vide, ce qui définit quatre équations de continuité :

$$E_z^p(r = R) = E_z^d(r = R) \quad \text{Équation 3. 40}$$

$$H_\phi^p(r = R) = H_\phi^d(r = R) \quad \text{Équation 3. 41}$$

$$E_z^d(r = R') = E_z^v(r = R') \quad \text{Équation 3. 42}$$

$$H_\phi^d(r = R') = H_\phi^v(r = R') \quad \text{Équation 3. 43}$$

Les relations de continuité forment un système linéaire d'équations indéterminé reliant le nombre d'onde  $k$  aux conditions aux frontières s'appliquant aux composantes du champ électromagnétique. L'expression matricielle de ce système d'équations est :

$$\begin{bmatrix} E_z^p(r = R) & -I_0(k_v R) & -K_0(k_v R) & 0 \\ -\frac{\epsilon_p}{k_p^2} \frac{dE_z}{dr} \Big|_{r=R} & \frac{\epsilon_d}{k_d} I_1(k_d R) & -\frac{\epsilon_d}{k_d} K_1(k_d R) & 0 \\ 0 & I_0(k_d R') & K_0(k_d R') & -K_0(k_v R') \\ 0 & -\frac{\epsilon_d}{k_d} I_1(k_d R') & \frac{\epsilon_d}{k_d} K_1(k_d R') & -\frac{1}{k_v} K_1(k_v R') \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{bmatrix} = 0$$

$$\text{Équation 3. 44}$$

Ce système d'équations ne peut être satisfait que si le déterminant de leur matrice  $M$  est nul. Cette condition (relation de dispersion de l'onde) nous permet d'obtenir les valeurs de  $k$  (soit  $\alpha$  et  $\beta$ ).

### Bilan local de puissance

Pour déterminer les différents paramètres du plasma de façon auto-cohérente, il nous faut établir le bilan de puissance entre l'onde et le plasma à une position axiale  $z$ . La puissance absorbée par le plasma, et donc perdue par l'onde, sera caractérisée par la densité linéaire de puissance définie par l'expression suivante [11, 12, 14] :

$$\frac{dP}{dz} \equiv L(z) = 2\pi \int_0^R \sigma(z) |E(z)|^2 r dr \quad \text{Équation 3. 45}$$

Ainsi, nous disposons maintenant d'un ensemble d'équations permettant de décrire une décharge créée par une onde de surface à la pression atmosphérique. En pratique, pour chaque valeur de  $L(z)$ , nous pouvons obtenir les profils radiaux de  $T_e(r)$ ,  $T_g(r)$ ,  $n_e(r)$ ,  $|E(r)|$  ainsi que les valeurs de  $\alpha(L)$  et  $\beta(L)$ , comme nous allons le voir.

L'ensemble de l'algorithme utilisé pour résoudre simultanément les équations du plasma et de l'onde est représenté de façon schématique sur la figure 3.3. Pour une densité linéaire de puissance donnée, le calcul commence avec des valeurs tests pour  $n_e(r)$ ,  $T_e(r)$ ,  $T_g(r)$  et  $E_0$  (intensité du champ électrique sur l'axe de la décharge). À partir de ces valeurs, les équations du champ électrique et de dispersion de l'onde sont résolues jusqu'à que le bilan de puissance spécifié par l'équation 3.45 soit vérifié. Dans la deuxième étape, les équations du plasma (3.9)-(3.14) et l'équation de conservation d'énergie des électrons sont résolues jusqu'à que le bilan de puissance soit vérifié à nouveau. Dans la dernière étape, nous calculons  $T_g$  à partir de l'équation de conservation de l'énergie du gaz. La procédure est répétée jusqu'à que la convergence globale soit obtenue.



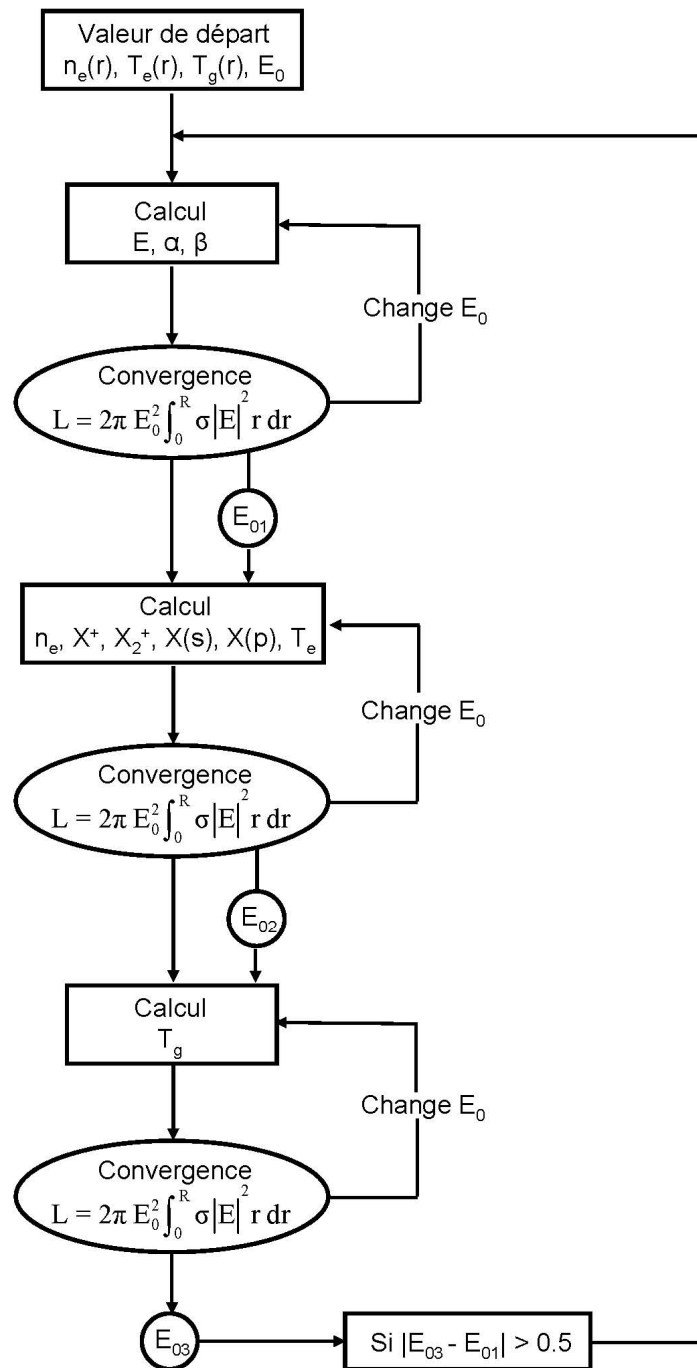


Figure 3.3 : Schéma de l'algorithme utilisé pour résoudre simultanément les équations du plasma et de l'onde.

### 3.3 Structure axiale de la décharge : approximation de l'uniformité locale

Les décharges micro-ondes entretenues par la propagation d'une onde de surface électromagnétique, et faisant l'objet de cette étude, sont radialement et axialement inhomogènes. Pour tenir compte de ces inhomogénéités de façon auto-cohérente, il faut donc résoudre simultanément et à deux dimensions ( $r, z$ ), les équations de Maxwell et les équations hydrodynamiques décrivant respectivement l'onde et le plasma [15]. Une façon plus simple de traiter ce problème consiste à considérer le plasma comme localement homogène sur une distance axiale petite devant la longueur de la colonne de plasma [2-4, 7-12, 14, 16, 25, 26]; le plasma demeure, néanmoins, radialement inhomogène. Cette hypothèse, désignée *approximation d'uniformité axiale locale*, est applicable lorsque le rayon du plasma est très petit devant la longueur d'onde ( $\lambda \gg 4\pi R_{\text{plasma}}$ ). Il en est ainsi lorsque les décharges sont entretenues dans des tubes capillaires, ou lorsqu'elles sont radialement contractées, comme c'est le cas dans notre étude.

Dans le cadre de l'hypothèse de l'uniformité locale, la structure axiale de la décharge est obtenue en deux étapes. Dans un premier temps, les paramètres du plasma ainsi que ceux de l'onde de surface pour une valeur donnée de  $L$  sont obtenus à partir du modèle. Cela nous conduit à  $\alpha(L)$ , la relation entre la densité de puissance absorbée en  $z$  par le plasma et le coefficient d'atténuation de l'onde à cette position axiale. Ensuite, en utilisant l'expression du coefficient d'atténuation de l'onde en fonction de la puissance absorbée :

$$\alpha \equiv -\frac{1}{2} \frac{1}{P(z)} \frac{dP(z)}{dz} \quad \text{Équation 3. 46}$$

et en remplaçant  $\frac{dP(z)}{dz}$  par  $L(z)$ , nous avons :

$$L(z) = -2\alpha(L)P(z) \quad \text{Équation 3. 47.}$$

Finalement, de la dérivée logarithmique de cette expression, nous obtenons  $L(z)$  la variation axiale de la densité de puissance sous la forme [11, 12] :

$$\frac{dL(z)}{dz} = -2\alpha(L)L(z) \left( 1 - \frac{L(z)}{\alpha(L)} \frac{d\alpha(L)}{dL} \right)^{-1} \quad \text{Équation 3. 48}$$

et, par conséquent, la structure axiale de la décharge, puisque tous les paramètres du plasma dépendent uniquement de  $L$ .

La figure 3.4 montre, à titre d'exemple, la relation entre la densité linéaire de puissance et la position axiale tirée de notre modèle dans une décharge de néon aux fréquences de 915 et 2450 MHz. Nous observons qu'au fur et à mesure que la densité linéaire de puissance devient plus importante, la position axiale correspondante augmente. Par ailleurs, la densité linéaire de puissance est plus élevée à plus haute fréquence. Ceci est en accord avec les observations expérimentales car pour une même puissance micro-ondes absorbée, la longueur de plasma est plus grande à 915 MHz qu'à 2450 MHz.

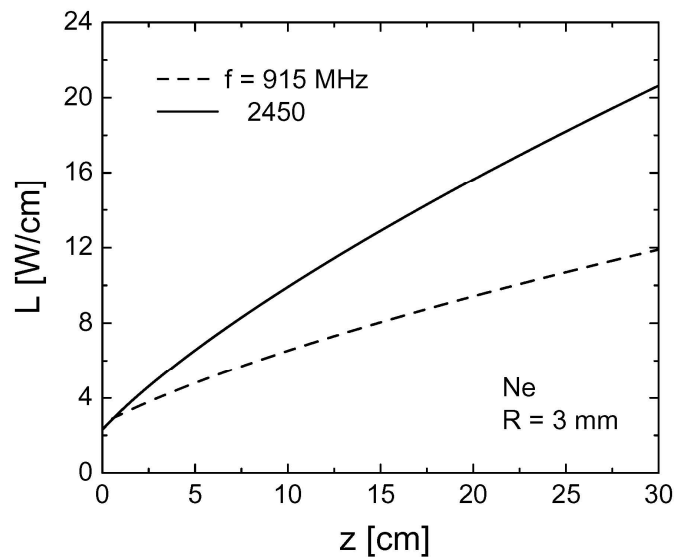


Figure 3.4 : Distribution axiale, selon notre modèle, de la densité linéaire de puissance aux fréquences d'excitation de l'onde de surface de 915 et 2450 MHz, dans le néon et pour un rayon interne du tube à décharge de 3 mm.

### Annexe 3.1 : Coefficients de réaction pour le néon

Réaction	Coefficient de réaction	Ref.
$k_{0i} : \text{Ne} + e \rightarrow \text{Ne}^+ + e + e$	$2.5 \cdot 10^{-9} T_e^{0.5} e^{-21.56/T_e}$	[36]
$k_{\text{RTC}} : \text{Ne}^+ + e + e \rightarrow \text{Ne} + e$	$8.75 \cdot 10^{-27} T_e^{-9/2}$	[17]
$k_{0s} : \text{Ne} + e \rightarrow \text{Ne}(3s) + e$	$4 \cdot 10^{-9} T_e^{0.5} e^{-16.7/T_e}$	[37]
$k_{s0} : \text{Ne}(3s) + e \rightarrow \text{Ne} + e$	$5.8 \cdot 10^{-11} T_e^{0.5}$	Inv. $k_{0s}$
$k_{0p} : \text{Ne} + e \rightarrow \text{Ne}(3p) + e$	$9 \cdot 10^{-10} T_e^{0.5} e^{-18.6/T_e}$	[37]
$k_{p0} : \text{Ne}(3p) + e \rightarrow \text{Ne} + e$	$8.3 \cdot 10^{-12} T_e^{0.3}$	Inv. $k_{0p}$
$k_{sp} : \text{Ne}(3s) + e \rightarrow \text{Ne}(3p) + e$	$8.2 \cdot 10^{-7} T_e^{0.15} e^{-1.92/T_e}$	[38]
$k_{ps} : \text{Ne}(3p) + e \rightarrow \text{Ne}(3s) + e$	$2.7 \cdot 10^{-7} T_e^{0.15}$	Inv. $k_{sp}$
$k_{si} : \text{Ne}(3s) + e \rightarrow \text{Ne}^+ + e + e$	$1.1 \cdot 10^{-7} T_e^{0.2} e^{-4.87/T_e}$	[39]
$k_{pi} : \text{Ne}(3p) + e \rightarrow \text{Ne}^+ + e + e$	$2.7 \cdot 10^{-7} T_e^{0.15} e^{-2.94/T_e}$	[39]
$k_{\text{CIA}} : \text{Ne}^+ + 2\text{Ne} \rightarrow \text{Ne}_2^+ + \text{Ne}$	$0.81 \cdot 10^{-32} T_g^{-0.5}$	[31]
$k_{\text{DIA}} : \text{Ne}_2^+ + \text{Ne} \rightarrow \text{Ne}^+ + 2\text{Ne}$	$2.2 \cdot 10^{-10} T_g^{-1} e^{-1.5/T_g}$	Inv. $k_{\text{CIA}}$
$k_{\text{DIE}} : \text{Ne}_2^+ + e \rightarrow \text{Ne}^+ + \text{Ne} + e$	$3.5 \cdot 10^{-7} e^{\frac{3.15-3[T_g-0.026]}{T_e}}$	[21, 28]
$k_{\text{RD}} : \text{Ne}_2^+ + e \rightarrow \text{Ne}(3s) + \text{Ne}$	$1.8 \cdot 10^{-7} \left[ T_e(\text{K})/300 \right]^{-0.43} \frac{1 - e^{-836/T_g(\text{K})}}{1 - 0.28 e^{-836/T_g(\text{K})}}$	[40]

Tableau 3.2: Processus collisionnels du néon inclus dans le modèle. Les unités des coefficients de réactions à deux corps sont des  $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$  et à trois corps des  $\text{cm}^6 \text{s}^{-1}$ .  $T_g$  et  $T_e$  sont en eV sauf  $T_g(\text{K})$  et  $T_e(\text{K})$  qui sont en kelvin.

## Annexe 3.2 : Coefficients de réaction pour l'argon

Réaction	Coefficient de réaction	Ref.
$k_{0i} : e + Ar \rightarrow e + e + Ar^+$	$1.27 \cdot 10^{-8} T_e^{1/2} e^{-15.76/T_e}$	[14, 15]
$k_{RTC} : e + e + Ar^+ \rightarrow e + Ar$	$8.75 \cdot 10^{-27} T_e^{-9/2}$	[17]
$k_{0s} : e + Ar \rightarrow e + Ar(4s)$	$4.9 \cdot 10^{-9} T_e^{1/2} e^{-11.65/T_e}$	[14, 15]
$k_{s0} : e + Ar(4s) \rightarrow e + Ar$	$4.8 \cdot 10^{-10} T_e^{1/2}$	Inv. $k_{0s}$
$k_{0p} : e + Ar \rightarrow e + Ar(4p)$	$1.4 \cdot 10^{-8} T_e^{0.71} e^{-13.2/T_e}$	[19]
$k_{p0} : e + Ar(4p) \rightarrow e + Ar$	$3.9 \cdot 10^{-10} T_e^{0.71}$	Inv. $k_{0p}$
$k_{sp} : e + Ar(4s) \rightarrow e + Ar(4p)$	$8.9 \cdot 10^{-7} T_e^{1/2} e^{-1.59/T_e}$	[19]
$k_{ps} : e + Ar(4p) \rightarrow e + Ar(4s)$	$3.0 \cdot 10^{-7} T_e^{1/2}$	Inv. $k_{sp}$
$k_{si} : e + Ar(4s) \rightarrow e + e + Ar^+$	$1.37 \cdot 10^{-7} T_e^{1/2} e^{-4.11/T_e}$	[14, 15]
$k_{pi} : e + Ar(4p) \rightarrow e + e + Ar^+$	$1.8 \cdot 10^{-7} T_e^{0.61} e^{-2.61/T_e}$	[19]
$k_{CIA} : Ar^+ + 2Ar \rightarrow Ar_2^+ + Ar$	$2.25 \cdot 10^{-30} T_g(K)^{-0.4}$	[14, 15, 41]
$k_{DIA} : Ar_2^+ + Ar \rightarrow Ar^+ + 2Ar$	$\frac{5.22 \cdot 10^{-10}}{T_g} e^{-1.304/T_g}$	Inv. $k_{CIA}$
$k_{DIE} : Ar_2^+ + e \rightarrow Ar^+ + Ar + e$	$1 \cdot 10^{-6} T_e^{0.61} e^{-\frac{2.94-3(T_g-0.026)}{T_e}}$	[21, 28]
$k_{RD} : Ar_2^+ + e \rightarrow Ar(4s) + Ar$	$4.8 \cdot 10^{-5} T_e(K)^{-0.67} \frac{1 - e^{-418/T_g(K)}}{1 - 0.31 e^{-418/T_g(K)}}$	[40]

Tableau 3.3: Processus collisionnels de l'argon inclus dans le modèle. Les unités des coefficients de réactions à deux corps sont des  $cm^3 s^{-1}$  et à trois corps des  $cm^6 s^{-1}$ .  $T_g$  et  $T_e$  sont en eV sauf  $T_g(K)$  et  $T_e(K)$  qui sont en kelvin.

## Bibliographie

- [1] Moisan, M., Shivarova, A., and Trivelpiece, A.W., Experimental investigations of the propagation of surface waves along a plasma column, *Plasma Physics*, **24**, 1331 (1982).
- [2] Moisan, M. and Zakrzewski, Z., Plasma sources based on the propagation of electromagnetic surface waves, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24** 1025-1048 (1991).
- [3] Zakrzewski, Z., and Moisan, M., Plasma sources using long linear microwave field applicators: main features, classification and modeling, *Plasma Sources Sci. Technol.* **4**, 379 (1995).
- [4] Margot, J., Moisan, M., Physics of surface-wave discharges, *Plasma Processing of Semiconductors*, 187, (1997).
- [5] Margot-Chaker, J., Moisan, M., Chaker, M., Glaude, V. M. M., Lauque, P., Paraszczak, J., Sauvé, G., Tube diameter and wave frequency limitations when using the electromagnetic surface wave in the  $m = 1$  (dipolar) mode to sustain a plasma column, *J. Appl. Phys.*, **66**, 4134 (1989).
- [6] Muñoz, J., Margot, J., Calzada, M. D., Experimental study of a helium surface-wave discharge at atmospheric pressure, *J. Appl. Phys.*, **107**, 083304 (2010).
- [7] Ferreira, C.M., Modelling of a low-pressure plasma column sustained by a surface wave, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **16**, 1673 (1983).
- [8] Sà, A.B., Ferreira, C.M., Pasquiers, S., Boisse-Laporte, C., Leprince, P., and Marec, J., Self-consistent modeling of surface wave produced discharges at low pressure, *J. Appl. Phys.* **70**, 4147 (1991).
- [9] Schlüter, H., Shivarova, A., Travelling-wave-sustained discharges, *Physics Reports* **443**, 121 (2007).
- [10] Aliev, Yu. M., Schlüter, H., Shivarova, A., Guided-wave-produced plasmas (Springer, Berlin, 2000).
- [11] Nowakowska, H., Zakrzewski, Z., Moisan, M., and Lubański, M., Propagation characteristics of surface waves sustaining atmospheric pressure discharges: the influence of the discharge processes, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31**, 1422, (1998).

- [12] Nowakowska, H., Jasiński, M., Mizeraczyk, J., Zakrzewski, Z., Kabouzi, Y., Castaños-Martínez, E., Moisan, M., Surface-wave sustained discharge in neon at atmospheric pressure: model and experimental verification, *Czechoslovak Journal of Physics, Suppl. D*, 56 (2006).
- [13] Boulos, M.I., Fauchais, and P., Pfender, E., *Thermal Plasmas Fundamental and Applications* (Plenum Press, New York, 1994).
- [14] Castaños-Martínez, E., Makasheva, K., Kabouzi, Y. and Moisan, M., Modeling of microwave-sustained plasmas at atmospheric pressure with application to discharge contraction, *Phys. Rev. E* **70** 066405 (2004).
- [15] Kabouzi, Y., Graves, D. B., Castaños-Martínez, E. and Moisan, M., Modeling of atmospheric-pressure plasma columns sustained by surface waves, *Phys. Rev. E* **75** 016402 (2007).
- [16] Moisan, M., Pelletier, J., *Physique des plasmas collisionnels : application aux décharges haute fréquence* (EDP Grenoble Sciences, 2006).
- [17] Raizer, Yu. P., *Gas Discharge Physics* (Springer, Berlin, 1991).
- [18] Fridman, A., and Kennedy, L., *Plasma Physics and Engineering* (Taylor & Francis, New York, 2004).
- [19] Lieberman, M.A., Lichtenberg, A.J., *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (John Wiley & Sons, 2005).
- [20] Smirnov, B. M., *Physics of Ionized Gases* (Wiley, Interscience, 2001).
- [21] Jonkers, J., van de Sande, M., Sola, A., Gamero, A., Roderó, A., and van der Mullen, J., The role of molecular rare gas ions in plasmas operated at atmospheric pressure, *Plasma Sources Sci. Technol.* **12**, 464, (2003).
- [22] van de Sande, M. J., van Eck, P., Sola, A., Gamero, A., van der Mullen, J.J.A.M., Electron production and loss processes in a spectrochemical inductively coupled argon plasma, *Spectrochim. Acta, Part B* **58**, 783-795 (2003).
- [23] Ferreira, C. M., Loureiro, J. and Ricard, A., Populations in the metastable and the resonance levels of argon and stepwise ionization effects in a low-pressure argon positive column, *J. Appl. Phys.* **57**, 82-90 (1985).
- [24] Sainz, A., Margot, J., García, M. C., Calzada, M.D., Role of dissociative recombination in the excitation kinetics of an argon microwave plasma at atmospheric pressure, *J. Appl. Phys.*, **97**, 113305, (2005).

- [25] Makasheva, K., Shivarova, A., Surface-wave-produced plasmas in a diffusion-controlled regime, *Phys. Plasma*, **8**, 836 (2001).
- [26] Berndt, J., Makasheva, K., Schluter H., Shivarova, A., Diffusion-controlled regime of surface-wave-produced plasmas in helium gas, *Plasma Sources, Sci. and Technol.* **11** 208 (2002).
- [27] Margot, J., Studies of emission spectra in helium plasmas at atmospheric pressure and local thermodynamical equilibrium, *Phys. Plasmas* **8**, 2525 (2001).
- [28] Marchenko, V. S., Dissociation of homonuclear ions by electron impact, *Sov. Phys. JEPT* **58** (2), 292-298 (1983). *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **85**, 500-510 (1983).
- [29] J. L. Delcroix, J.L., C. M. Ferreira, C.M., and Ricard, A., *Principles of Laser Plasmas*, edited by G. Bekefi, 1976.
- [30] Yanquas-Gil, A., Cotrino, J., Gonzalez-Elipse, A.R., Collisional radiative model of an argon atmospheric capillary surface-wave discharge, *Physics of Plasmas*, **11**, 5497, (2004).
- [31] Dielis, J. W. H, de Hoog, F. J., Schram, D. C., Formation and destruction of molecular ions in a Townsend discharge in neon, *J. Appl. Phys.* **51**, 5708, (1980).
- [32] McDaniel, E. W., *Collision Phenomena in Ionized Gases* (New York: Wiley, 1964).
- [33] Lorents, D. C., Olson, R. E. and Conlin, G. M., Rainbow scattering for  $\text{Ar}^+ + \text{Ar}$  and  $\text{Xe}^+ + \text{Xe}$ , *Chem. Phys. Lett.* **20** 589 (1973).
- [34] Gilbert, T. L. and Wahl, A. C., Single-Configuration Wavefunctions and Potential Curves for Low-Lying States of  $\text{He}_2^+$ ,  $\text{Ne}_2^+$ ,  $\text{Ar}_2^+$ ,  $\text{F}_2^-$ ,  $\text{Cl}_2^-$  and the Ground State of  $\text{Cl}_2$ , *J. Chem. Phys.* **55** 5247 (1971).
- [35] Moseley J T, Saxon R P, Huber B A, Cosby P C, Abouaf R and Tadjeddine M, Photofragment spectroscopy and potential curves of  $\text{Ar}_2^+$ , *J. Chem. Phys.* **67** 1659 (1977).
- [36] Rapp, D. and Englander-Golden, P., Total Cross Sections for Ionization and Attachment in Gases by Electron Impact. I. Positive Ionization, *J. Chem. Phys.* **43** 1464 (1965).
- [37] Register, D.F., Trajmar, S. and Steffensen, G., Electron-impact-excitation cross sections for electronic levels in neon for incident energies between 25 and 100 eV, *Phys. Rev. A* **29** 1793-1810 (1984).



- [38] Hyman, H. A., Electron impact-excitation cross sections for the transition  $(n-1)p^5ns \rightarrow (n-1)p^5np$  in the rare gases, *Phys. Rev. A*, **24**, 1094 (1981).
- [39] Hyman, H. A., Electron-impact ionization cross sections for excited states of the rare gases (Ne, Ar, Kr, Xe), cadmium, and mercury, *Phys. Rev. A*, **20**, 855 (1979).
- [40] Cunningham, A. J., O'Malley, T. F. and Hobson, R. M., On the role of vibrational excitation in dissociative recombination, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **14**, 773, (1981).
- [41] Jones, J. D. C., Lister, D. J., Wareing, D. P., and Twiddy, N. D., The temperature dependence of the three-body reaction rate coefficient for some rare-gas atomic ion-atom reactions in the range 100-300 K, *J. Phys. B* **13**, 3247, (1980).
- [42] Delcroix, J. L., Bers, A., *Physique des plasmas* (InterÉditions/CNRS Éditions Paris, 1994).
- [43] Kortshagen, U., Shivarova, A., Taratova, E., and Zamfirov, D., Electron energy distribution function in a microwave discharge created by propagating surface waves, *J. Phys. D*, **27**, 301 (1994).
- [44] Golant, V.E., Zhilinsky, A.P., and Sakharov, I.E., *Fundamentals of plasma physics* (Wiley Intersciences, 1980).
- [45] Lelevkin, V. M., Otorbaev, D. K., and Schram, D. C., *Physics of Non-Equilibrium Plasmas* (North-Holland, Amsterdam, 1992).
- [46] Pateyron, B., Elchinger, M. F., Delluc, G., and Auberton, J., *ADEP-Banque de données de l'Université et du CNRS, édition Direction des Bibliothèques des Musées et de l'Information Scientifique et Technique* (1986).
- [47] Kabouzi, Y., Calzada, M. D., Moisan, M., Tran, K. C. and Trassy, C., Radial contraction of microwave-sustained plasma columns at atmospheric pressure, *J. Appl. Phys.*, **91**, 1008 (2002).
- [48] Moisan, M., Pantel, R., Hubert, J., Propagation of a surface wave sustaining a plasma column at atmospheric pressure, *Contributions to Plasma Physics*, **30**, 293-314, (1990).
- [49] Zakrzewski, Z., Conditions of existence and axial structure of long microwave discharges sustained by travelling waves, *J. Phys. D*, **16**, 171, (1983).
- [50] Lorrain, P., Corson, D. P., Lorrain, F., *Electromagnetic fields and waves* (W.H. Freeman and company, New York, Third Edition, 1987).

## **Chapitre 4: Contraction des décharges de néon et d'argon entretenues à la pression atmosphérique : résultats du modèle et comparaison expérience-théorie**

Dans ce chapitre, nous allons examiner à partir de simulations numériques obtenues du modèle présenté au chapitre précédent, les propriétés des colonnes de plasma contractées entretenues par des ondes de surface à la pression atmosphérique. Nous commencerons par comparer les distributions radiales des paramètres du plasma ( $n_e$ ,  $T_g$  et  $T_e$ ) d'une décharge contractée et d'une décharge diffuse. En deuxième lieu, nous déterminerons les mécanismes dominants de création et de pertes des particules chargées dans les décharges contractées. Dans ce contexte, nous décrirons le phénomène de contraction en faisant ressortir la contribution des facteurs cinétiques les plus déterminants. Ensuite, nous examinerons l'influence, sur le phénomène de contraction, des conditions opératoires, telles la distance axiale à la fin de colonne de plasma, la fréquence d'excitation de l'onde de surface et la nature du gaz (Ne et Ar). Pour terminer, les simulations effectuées seront comparées aux résultats expérimentaux obtenus par les méthodes diagnostiques décrites au chapitre 2.

### **4.1 Distributions radiales des paramètres du plasma ( $n_e$ , $T_g$ , $T_e$ ) d'une décharge contractée**

La figure 4.1 présente la variation radiale des paramètres du plasma ( $n_e$ ,  $T_g$  et  $T_e$ ) d'une décharge de néon ((a) et (b)) et d'argon ((c) et (d)) calculée à 915 MHz, pour une densité linéaire de puissance  $L = 6 \text{ W/cm}$  dans un tube à décharge de 3 mm de rayon interne. Les simulations montrent que la distribution radiale de la densité électronique (figures 4.1 (a) et (c)) est maximum sur l'axe de la décharge et décroît fortement vers la paroi, montrant que les décharges de néon et d'argon à la pression atmosphérique sont contractées. Dans la décharge de néon (figure 4.1 (a)), la densité électronique décroît de  $1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  sur l'axe à  $6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  sur la paroi du tube, soit une diminution de plus d'un

ordre de grandeur sur une distance radiale de 3 mm alors que dans la décharge d'argon (figure 4.1 (c)) cette décroissance atteint presque deux ordres de grandeur. Dans ce dernier cas, la valeur de  $n_e$  sur l'axe est de  $4.1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  et sur la paroi de  $6.4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . Le profil radial de  $n_e$  est bien ajusté par une fonction exponentielle (de forme gaussienne) dont la variation est donc beaucoup plus abrupte que celle du profil  $J_0$ -Bessel [1-3] caractéristique des décharges diffuses. Par ailleurs, la variation radiale de la température du gaz est radialement uniforme dans un plasma diffus alors que dans un plasma contracté ce paramètre présente un fort gradient radial [4]. Nos calculs montrent (figures 4.1 (b) et (d)) que le chauffage du gaz est, en effet, fortement inhomogène radialement,  $T_g$  décroissant de 1840 K sur l'axe à 900 K sur la paroi pour le néon et de 2630 K à 900 K pour l'argon. Ce fort gradient radial de  $T_g$  est à l'origine de la contraction comme nous allons le montrer dans la section 4.3. Sur les figures 4.1 (b) et (d), nous observons que  $T_e \gg T_g$  sur toute la section radiale de la décharge, indiquant que les décharges contractées de néon et d'argon sont bien hors équilibre thermodynamique local [5-8]. Aussi, il est intéressant de souligner que le gradient radial de  $T_e$  est beaucoup moins important que celui de  $T_g$  : noter, en effet, la faible extension de l'échelle de  $T_e$  comparativement à celle de  $T_g$ . Conséquemment, la variation radiale de  $T_e$  peut être perçue comme radialement uniforme dans les décharges contractées.

Le tableau 4.1 compare les caractéristiques des décharges diffuses, bien connues [1, 9-12], et celles des décharges contractées obtenues par nos calculs. Nous constatons que la densité électronique et la température du gaz des décharges contractées sont beaucoup plus inhomogènes qu'en décharges diffuses.

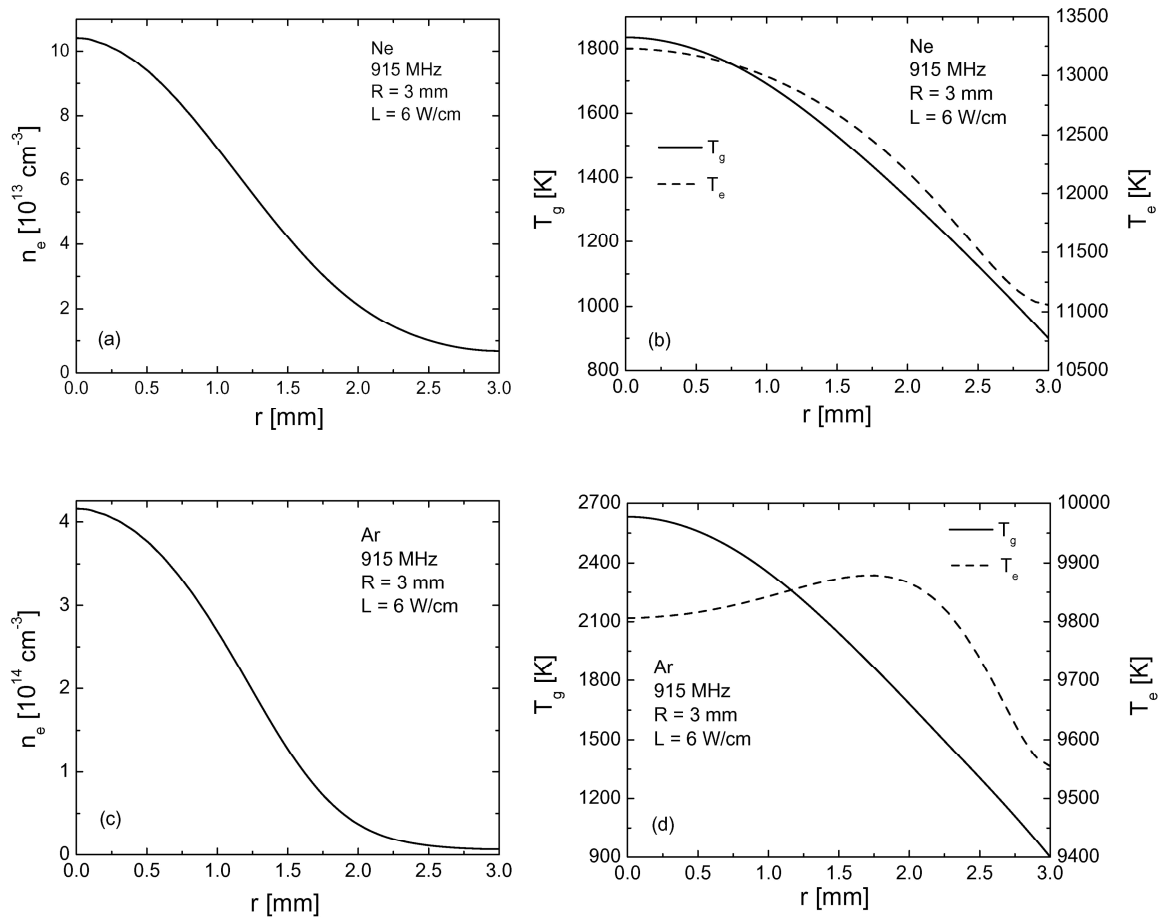


Figure 4. 1: Distributions radiales calculées dans le néon et l'argon de la densité électronique ((a) et (c)) ainsi que des températures du gaz et des électrons ((b) et (d)) à une fréquence d'excitation de l'onde  $f = 915$  MHz, pour un tube de 3 mm de rayon interne et une densité linéaire de puissance  $L = 6$  W/cm.

Décharge	$n_e(r)$	$T_e(r)$	$T_g(r)$
Diffuse	$J_0$ -Bessel	~ Uniforme	~ Uniforme
Contractée	Exponentielle	~ Uniforme	Fort gradient

Tableau 4. 1: Comparaison de la variation radiale des paramètres caractéristiques du plasma pour les décharges diffuses et contractées.

## 4.2 Mécanismes de création et de perte des particules chargées dans les décharges contractées de néon et d'argon

Pour déterminer les mécanismes qui contrôlent la cinétique des décharges contractées, nous nous référons à la figure 4.2 qui présente les taux de création et de perte des particules chargées à la position radiale  $r = 0$  dans le néon (a) et l'argon (b) pour les mêmes conditions opératoires qu'à la figure 4.1. Les taux de réaction varient radialement mais leur rapport ne change pas en fonction de la position radiale; ceci nous permet de considérer les taux de réaction calculés à une position radiale donnée comme représentatifs de leur comportement sur toute la section radiale du tube à décharge.

D'après la figure 4.2, nous pouvons voir que le mécanisme dominant de création des particules chargées est l'ionisation par étapes à partir de la configuration  $X(p)$  ( $\Gamma_{pi}$ ),  $X$  étant soit Ne, soit Ar [13-14]. Celle-ci est supérieure à l'ionisation par étapes à partir de  $X(s)$  ( $\Gamma_{si}$ ) d'un facteur 7 dans le néon et 3 dans l'argon. L'ionisation directe à partir de l'état fondamental ( $\Gamma_{oi}$ ) est de plus de deux ordres de grandeur inférieure aux ionisations par étapes, ce qui est caractéristique des décharges entretenues à haute pression. Cette figure montre de plus que les pertes des particules chargées sont contrôlées par recombinaison dissociative ( $\Gamma_{RD}$ ). Quant à la recombinaison à trois corps ( $\Gamma_{RTC}$ ), elle y contribue de façon négligeable car elle est de plus de deux ordres de grandeur inférieure à la recombinaison dissociative. Les pertes par diffusion ( $\Gamma_{Diffusion}$ ), plus importantes dans le Ne que dans l'Ar, sont également plus faibles que la recombinaison dissociative mais supérieures à la recombinaison à trois corps. Nous avons indiqué dans le chapitre 3 que la diffusion n'est dominante que dans les décharges à pression réduite mais il est néanmoins nécessaire, a priori, de tenir compte de la diffusion à haute pression du fait du fort gradient de densité électronique que présentent les décharges radialement contractées.

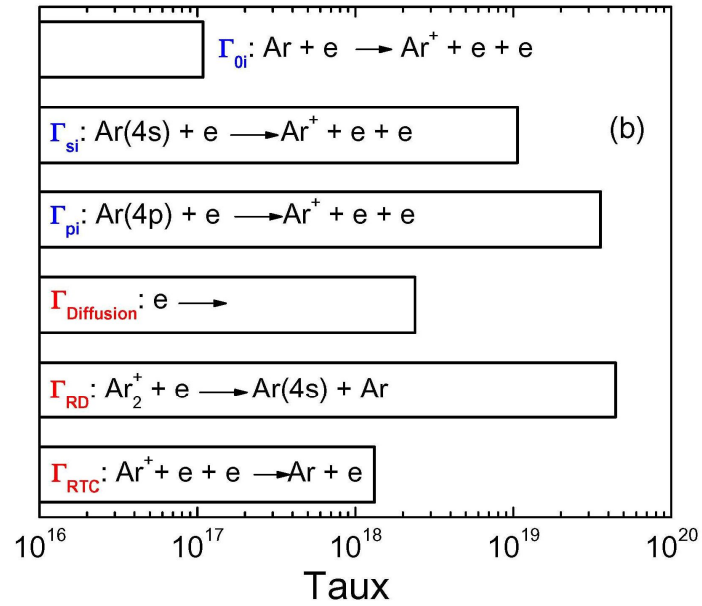
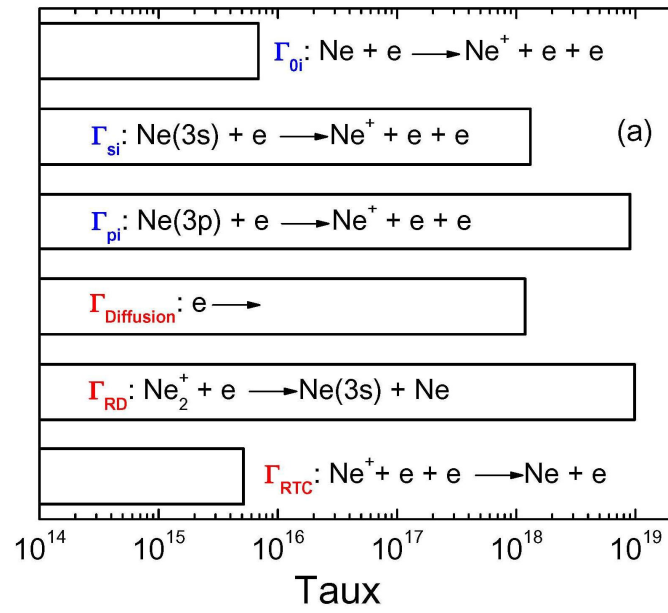


Figure 4. 2 : Taux de création ( $\Gamma_{oi}$ ,  $\Gamma_{si}$ ,  $\Gamma_{pi}$ ) et de perte ( $\Gamma_{\text{Diffusion}}$ ,  $\Gamma_{RD}$ ,  $\Gamma_{RTC}$  [cm<sup>-6</sup>s<sup>-1</sup>]) des particules chargées dans le néon (a) et l'argon (b) calculés, sur l'axe, pour un tube de 3 mm de rayon interne, une fréquence de 915 MHz et une densité linéaire de puissance  $L = 6$  W/cm. Unités : cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> sauf pour la recombinaison à trois corps qui est en cm<sup>-6</sup> s<sup>-1</sup>. Les taux de création sont en bleu et ceux de pertes en rouge.

Du fait que, dans nos conditions expérimentales, le processus d'ionisation dominant a lieu par étapes et en utilisant comme état relais les X(p) plutôt que les X(s), nous allons examiner comment ces niveaux excités sont peuplés. Ainsi, la figure 4.3 compare les taux d'excitation des niveaux X(s) et X(p) à partir de l'état fondamental, respectivement  $\Gamma_{0s}$  et  $\Gamma_{0p}$ , le taux de recombinaison dissociative  $\Gamma_{RD}$  qui peuple le niveau X(s) par le haut et le taux d'excitation des niveaux X(p) à partir des niveaux X(s), soit  $\Gamma_{sp}$ . Nous constatons que les états X(s) sont principalement peuplés par recombinaison dissociative car le taux  $\Gamma_{RD}$  de cette réaction est d'un ordre de grandeur supérieur à celui de l'excitation de X(s) à partir du fondamental  $\Gamma_{0s}$ . Par ailleurs, les niveaux d'énergie X(s) sont excités vers les états X(p) par collisions électroniques. Ce processus d'excitation est le principal mécanisme de population des états X(p) : le taux d'excitation des niveaux X(p) à partir du X(s) est de plus de trois ordres de grandeur supérieur à celui directement à partir du fondamental. Finalement, ces états X(p) peuplés à partir des X(s) ( $\Gamma_{sp}$  :  $X(s)+e \rightarrow X(p)+e$ ) se trouvent ionisés par collisions électroniques  $\Gamma_{pi}$  :  $X(p)+e \rightarrow X^+ + e + e$ .

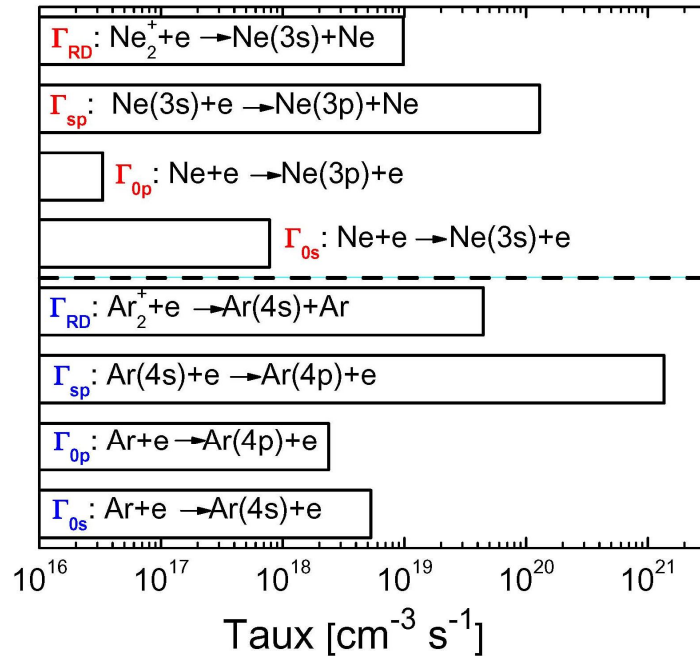
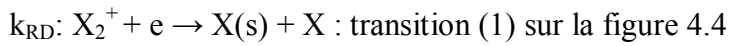


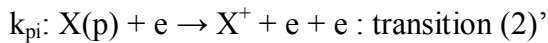
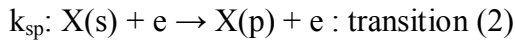
Figure 4. 3: Taux de population des niveaux excités des configurations X(s) ( $\Gamma_{0s}$ ,  $\Gamma_{RD}$ ) et X(p) ( $\Gamma_{0p}$ ,  $\Gamma_{sp}$ ) dans le néon et l'argon calculés, sur l'axe ( $r = 0$ ), pour une fréquence d'excitation de l'onde  $f = 915$  MHz, un tube de 3 mm de rayon interne et une densité linéaire de puissance  $L = 6$  W/cm. Les taux du néon sont en rouge et ceux de l'argon en bleu.

La figure 4.4 met en évidence, parmi les différents processus collisionnels évoqués, ceux qui dominent la création et la perte des particules chargées dans les décharges contractées de néon et d'argon. Ces processus sont :

La recombinaison dissociative, responsable de la perte des particules chargées



Cette réaction produit des atomes dans la configuration  $X(s)$ , qui seront ionisés en deux étapes:



Les ions atomiques résultants vont produire des ions moléculaires, fermant la boucle de création des particules chargées, selon la réaction:

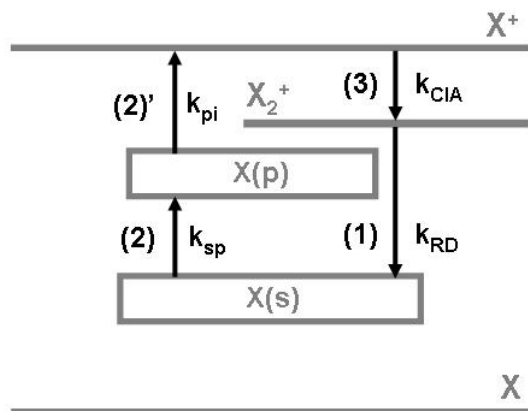
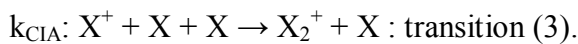


Figure 4. 4: Principaux processus collisionnels menant à la création et à la perte des particules chargées dans les décharges de Ne et Ar entretenues à la pression atmosphérique.

Nous pouvons conclure que la cinétique des décharges contractées est, en définitive, contrôlée par les ions moléculaires au détriment des ions atomiques car ces ions contribuent, à la fois, à la perte et à la création des particules chargées.



### 4.3 Mécanismes responsables de la contraction radiale de la décharge: le chauffage non uniforme

Dans cette section, nous allons analyser la relation qui existe entre le chauffage non uniforme et la contraction radiale de la décharge. Pour ce faire, la figure 4.5 présente la variation radiale de la densité des électrons ainsi que celle des ions atomiques et moléculaires dans une décharge d'argon pour  $L = 6 \text{ W/cm}$  (mêmes conditions que pour la figure 4.1 (c)). On observe une très forte diminution de la densité des électrons et des ions atomiques vers la paroi du tube à décharge : la densité électronique décroît de presque deux ordres de grandeur et celle des ions atomiques de plus de trois ordres. Quant à la densité des ions moléculaires, elle croît d'un facteur 2 de l'axe de la décharge ( $r = 0$ ) jusqu'à la position radiale  $r = 2.2 \text{ mm}$ . Lorsque  $r \geq 2.2 \text{ mm}$ , la densité des ions moléculaires devient supérieure à celle des ions atomiques et diminue faiblement jusqu'à la paroi du tube à décharge.

L'augmentation de la concentration des ions moléculaires vers la périphérie de la décharge joue un rôle essentiel dans la contraction radiale du plasma. Au fur et à mesure que la densité des ions moléculaires prend de l'importance, la perte d'électrons par recombinaison dissociative ( $X_2^+ + e \rightarrow X(s) + X$ ) augmente, d'où la forte diminution de la densité électronique, de l'ionisation qui en dépend ( $X(s) + e \rightarrow X(p) + e$ ;  $X(p) + e \rightarrow X^+ + e + e$ ) et, finalement, l'apparition de la contraction radiale du plasma. Cette forte diminution de  $n_e$  entraîne une réduction de la concentration des ions atomiques suivant la séquence des réactions  $X(s) + e \rightarrow X(p) + e$  suivie par  $X(p) + e \rightarrow X^+ + e + e$ , mais la formation des ions moléculaires se maintient par l'augmentation de la concentration des atomes neutres vers la périphérie puisque ceux-ci interviennent doublement pour la formation de  $X_2^+$  selon la réaction :  $X^+ + X + X \rightarrow X_2^+ + X$ .

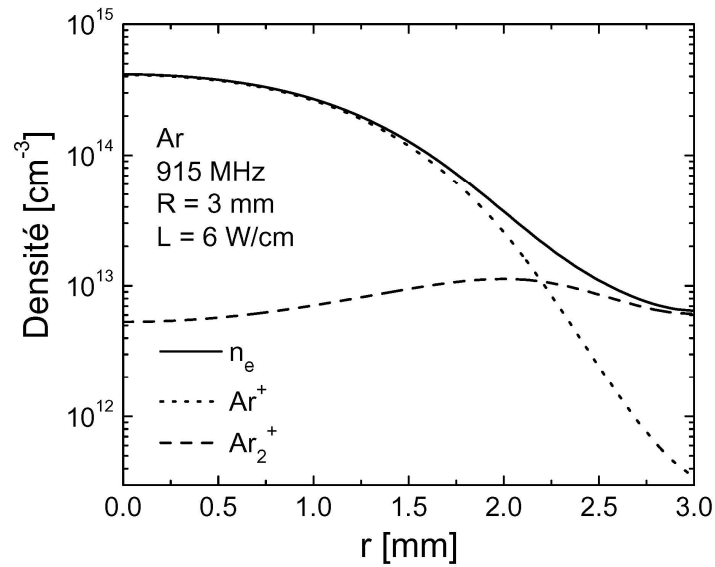


Figure 4. 5 : Distribution radiale de la densité électronique  $n_e$ , des ions atomiques  $\text{Ar}^+$  et moléculaires  $\text{Ar}_2^+$  dans l'argon, calculée à 915 MHz pour un tube de 3 mm de rayon interne et une densité linéaire de puissance  $L = 6 \text{ W/cm}$ .

Pour préciser les mécanismes responsables de l'augmentation du nombre d'ions moléculaires vers la paroi du tube à décharge, considérons la figure 4.6 qui montre la distribution radiale des taux de création (conversion de l'ion atomique  $\Gamma_{\text{CIA}}$ ) et de destruction de ces ions moléculaires (recombinaison dissociative  $\Gamma_{\text{RD}}$  et dissociation par impacts atomiques  $\Gamma_{\text{DIA}}$  et électroniques  $\Gamma_{\text{DIE}}$ ). Nous observons que le taux de dissociation de l'ion moléculaire par impacts atomiques est celui qui varie le plus radialement alors que le taux de dissociation par impacts électroniques diminue beaucoup plus lentement en allant vers la paroi. En conséquence l'influence de ce dernier processus sur la variation radiale des ions moléculaires sera moins importante. L'importante diminution radiale de la dissociation par impacts atomiques est due au fort gradient radial de la température du gaz (voir figure 4.1 (b) et (d)) que présentent les décharges contractées. Le coefficient de réaction de ce processus ( $k_{\text{DIA}}$ ) dépend fortement de  $T_g$  : plus  $T_g$  est élevée, plus la dissociation par impacts atomiques est importante. Ainsi, au centre de la décharge ( $T_g$  y est maximum) les ions moléculaires seront efficacement dissociés par impacts atomiques. Au fur et à mesure qu'on se déplace vers la périphérie, la dissociation par impacts atomiques

devient moins importante ( $T_g$  diminue) et le nombre d'ions moléculaires augmente. Le chauffage non uniforme du gaz de la décharge (gradient radial de  $T_g$ ) est donc responsable de l'augmentation de la densité des ions moléculaires vers la paroi, y produisant une forte augmentation de la perte nette des particules chargées et, en conséquence, la contraction du plasma.

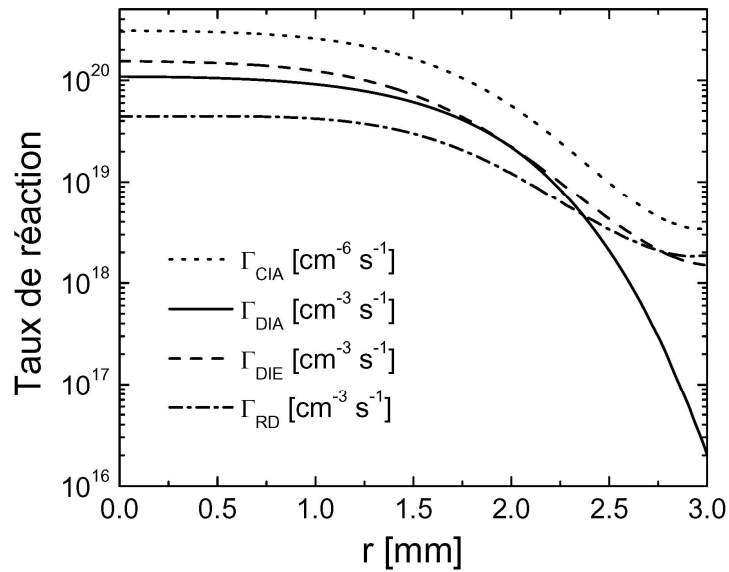


Figure 4. 6 : Distribution radiale du taux de création ( $\Gamma_{CIA}$ ) et des taux de perte des ions moléculaires ( $\Gamma_{DIA}$  ;  $\Gamma_{DIE}$  ;  $\Gamma_{RD}$ ) dans une décharge d'argon calculée à 915 MHz, pour un tube de 3 mm de rayon interne et une densité linéaire de puissance  $L = 6$  W/cm.

#### 4.4 Étude du phénomène de contraction en fonction des conditions opératoires

Dans cette section, nous allons examiner l'influence des conditions opératoires, telles que la densité linéaire de puissance absorbée par la décharge (ce qui équivaut à faire varier la position axiale par rapport à la fin de la colonne de plasma), la fréquence d'excitation de l'onde de surface et la nature du gaz (Ne et Ar) sur le phénomène de contraction. Pour analyser l'effet de la fréquence d'excitation et de la nature du gaz, nous avons choisi de comparer les décharges à une position axiale  $z$  fixe de la fin colonne,

critère utilisé expérimentalement, sachant toutefois que la valeur de  $L$  (pour une position axiale fixe) va se modifier lorsqu'on varie la fréquence HF ou le type de gaz.

#### **4.4.1 Influence de la densité linéaire de puissance absorbée par la décharge (position axiale $z$ rapportée à la fin de la colonne de plasma)**

La figure 4.7 présente la distribution radiale des paramètres du plasma ( $n_e$ ,  $T_g$ ,  $T_e$ ) et de l'intensité normalisée du champ électrique calculée à diverses valeurs de la densité linéaire de puissance ( $L$ ). Augmenter la valeur de  $L$  revient, comme nous l'avons écrit, à accroître la position axiale  $z$  repérée par rapport à la fin de la colonne de plasma ( $z = 0$ ). La figure 4.7 (a) montre que plus  $L$  est élevée, plus la densité électronique s'étend vers la paroi et donc moins le plasma est contracté, ce qui est en accord avec les observations expérimentales [4, 16, 17]. Toujours pour  $L$  croissant, la valeur de la température du gaz augmente et son profil radial s'élargit comme celui de  $n_e$ . Rappelons (section précédente) que l'augmentation de  $T_g$  entraîne une diminution de la densité des ions moléculaires, car ils sont de plus en plus dissociés par impacts atomiques suivant  $X_2^+ + X \rightarrow X^+ + X + X$ . Cette diminution de la densité des ions moléculaires réduit la perte d'électrons par recombinaison dissociative, permettant l'expansion de la densité électronique, ce qui diminue la contraction radiale de la décharge.

La température électronique varie faiblement lorsque la densité linéaire de puissance augmente et son profil, au contraire de celui de  $T_g$ , tend à s'aplatir. La variation de  $T_e$  dépend à la fois de la densité électronique, dont la valeur décroît vers la paroi, et de l'intensité du champ électrique dont la valeur, au contraire, croît de l'axe vers la paroi du tube à décharge. Sur la figure 4.7 (d) nous pouvons observer que plus la densité linéaire de puissance augmente, plus l'intensité du champ électrique devient importante vers la paroi du tube : l'augmentation de l'intensité du champ électrique semble ainsi compenser la décroissance radiale de la densité électronique pour rendre le profil radial de  $T_e$  plus plat.

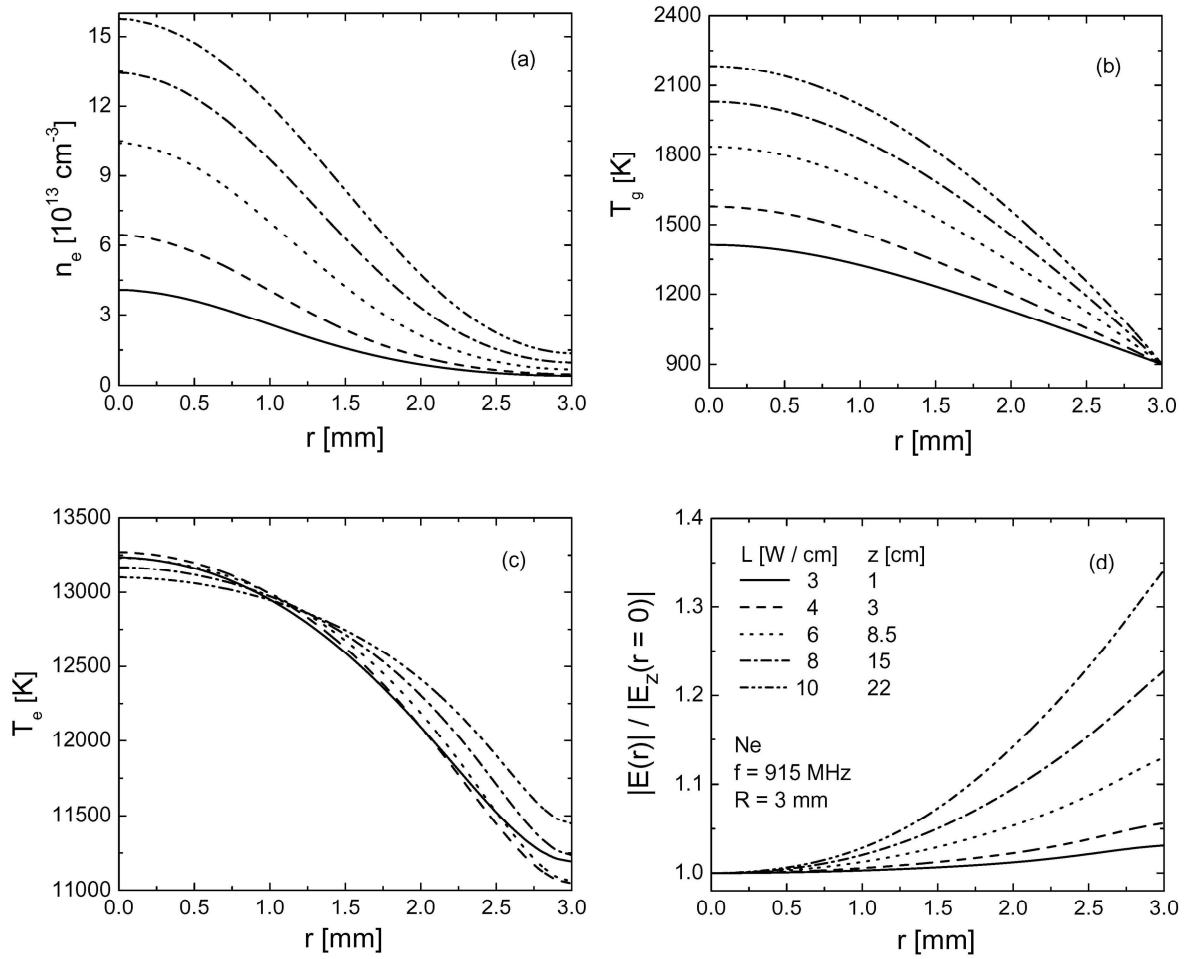


Figure 4. 7 : Distributions radiales calculées de la densité électronique  $n_e$  (a), de la température du gaz  $T_g$  (b), de la température électronique  $T_e$  (c) et de l'intensité normalisée  $|E|/|E_z(r=0)|$  du champ électrique (d), pour une décharge de néon à 915 MHz dans un tube de 3 mm de rayon interne, à différentes valeurs de la densité linéaire de puissance  $L$ . L'augmentation de  $L$  revient à accroître la distance axiale  $z$  de la tranche de plasma considérée par rapport à la fin de colonne,  $z = 0$ .

Par ailleurs, nous notons qu'à de plus fortes valeurs de  $L$  (voir figure 4.8 (a)) le maximum de densité électronique se déplace de l'axe de la décharge vers la paroi du tube, ce qui nous indique que la décharge va se séparer en deux filaments (filamentation). Ce déplacement de la position radiale du maximum de  $n_e$  lorsque  $z$  augmente est dû à la forte inhomogénéité du champ électrique (voir figure 4.8 (d)). Un tel comportement a déjà été observé expérimentalement [4] et obtenu théoriquement [18] dans une décharge d'argon.

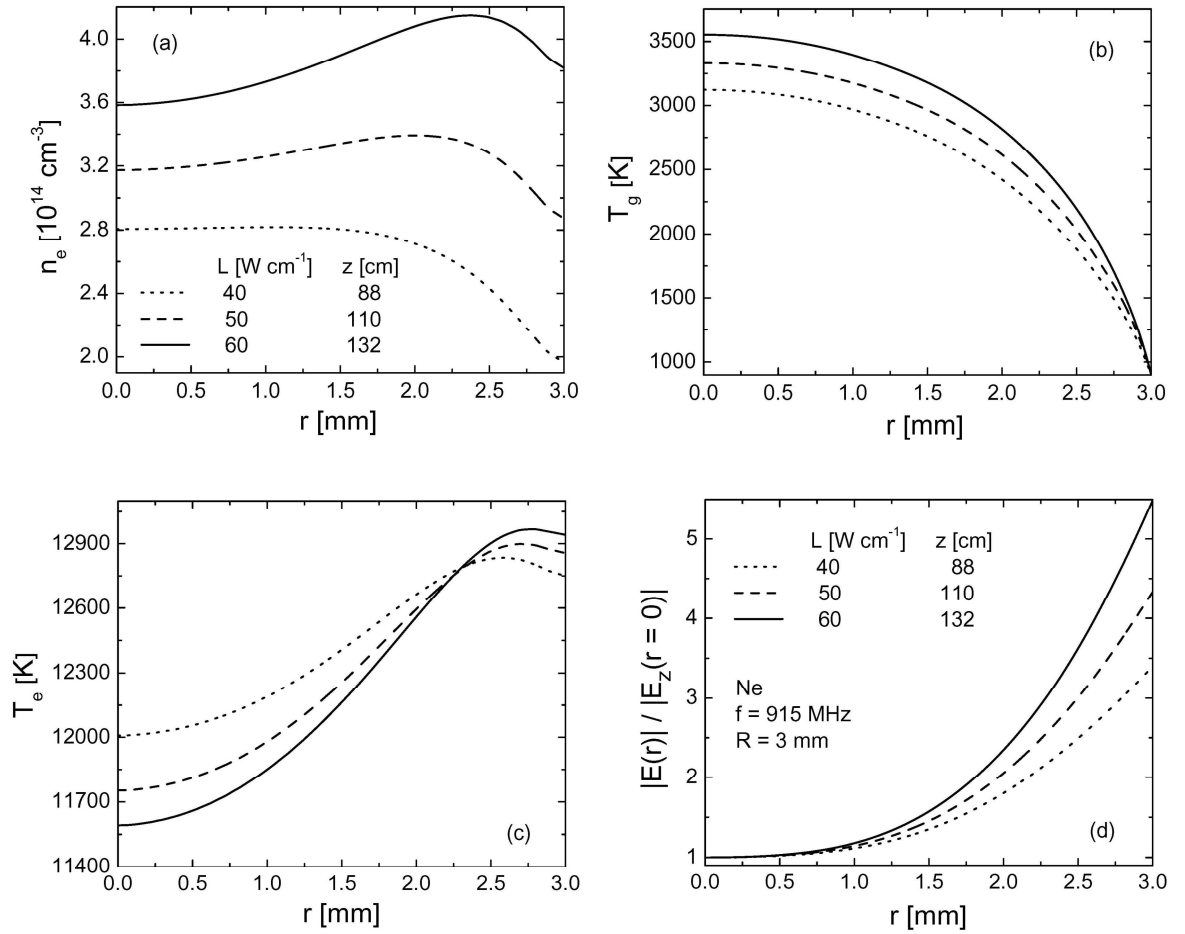


Figure 4. 8 : Distributions radiales calculées de la densité électronique  $n_e$  (a), de la température du gaz  $T_g$  (b), de la température électronique  $T_e$  (c) et de l'intensité du champ électrique normalisée  $|E|/|E_z(r=0)|$  (d), pour une décharge de néon à 915 MHz dans un tube de 3 mm de rayon interne, à des valeurs de densité linéaire de puissance  $L$  beaucoup plus grandes qu'à la figure 4.7.

La propagation de l'onde de surface suivant un mode transverse magnétique (TM) signifie que le champ électrique n'est constitué que d'une composante axiale  $E_z$  et d'une composante radiale  $E_r$  [2, 3] donnant une intensité totale  $|E| = \sqrt{|E_z|^2 + |E_r|^2}$ . La Figure 4.9 montre le profil radial de cette intensité totale de  $E$  ainsi que de ses deux composantes  $E_r$  et  $E_z$  normalisées à  $E_z(r=0)$ . Nous observons que, dans le plasma, la composante axiale est beaucoup plus importante que la composante radiale (celle-ci plus importante, au contraire, à l'extérieur du tube : non montré [16]). Par ailleurs, bien que dans le cœur de la décharge

( $r < 2$  mm) l'intensité de la composante radiale  $|E_r|$  du champ électrique soit presque nulle, son intensité augmente sensiblement vers la paroi.

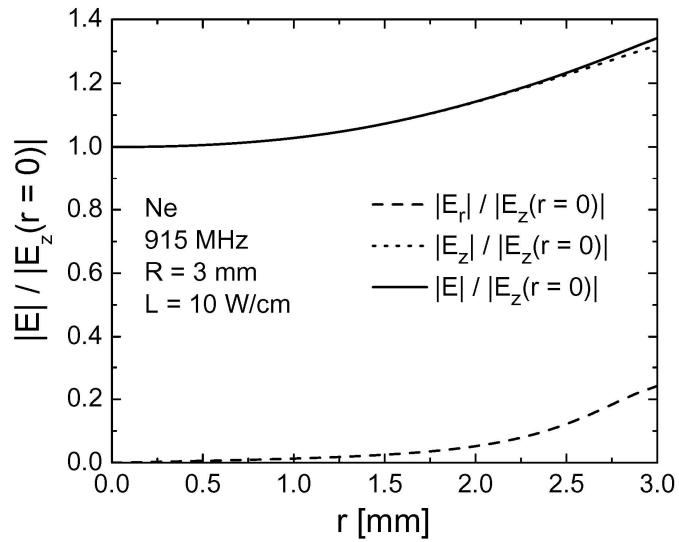


Figure 4. 9 : Profil radial de l'intensité totale du champ électrique  $|E|$  de l'onde de surface de mode TM et de ses composantes axiale  $|E_z|$  et radiale  $|E_r|$ , normalisées à  $|E_z(r = 0)|$ , calculé dans une décharge de Ne entretenue à 915 MHz dans un tube de 3 mm de rayon interne et pour une densité linéaire de puissance  $L = 10$  W/cm ( $z = 22$  cm).

Le phénomène de diminution de l'intensité du champ électrique de la paroi du tube vers l'axe de la décharge (figures 4.7 (d), 4.8(d) et 4.9) peut être comparé, en première approximation, à la pénétration du champ électrique d'une onde plane dans un conducteur (effet de peau). Dans ce cas, la profondeur de pénétration est donnée par l'expression :

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \sigma \omega}} \quad \text{Équation 4. 1}$$

où  $\mu_0$  est la perméabilité magnétique du vide,  $\omega$  la pulsation de l'onde et  $\sigma$  la conductivité électrique du milieu. En remplaçant dans l'équation 4.1,  $\sigma$  par l'expression de la conductivité électrique du plasma donnée par:

$$\sigma = \sqrt{\frac{e^2 n_e v}{m_e (v^2 + \omega^2)}} \quad \text{Équation 4. 2}$$

$\delta$  devient :

$$\delta = \sqrt{\frac{2m_e}{\mu_0 e^2 n_e} \frac{1 + (v/\omega)^2}{(v/\omega)}} \quad \text{Équation 4. 3}$$

De l'équation 4.3, nous pouvons déduire que la valeur de  $\delta$  décroît avec l'augmentation de la densité électronique ou la diminution du rapport  $v/\omega$  (toujours supérieur à l'unité dans nos conditions). Plus la valeur de  $\delta$  est faible, moins la pénétration du champ électrique dans le plasma est grande : l'intensité du champ à la paroi est alors bien plus grande par rapport à celle sur l'axe, d'où une plus grande inhomogénéité radiale de l'intensité du champ électrique.

### **Mécanismes responsables de l'augmentation de l'inhomogénéité de l'intensité du champ électrique lorsque la densité linéaire de puissance augmente**

La figure 4.10 (a) montre les distributions axiales des valeurs moyennes (prises suivant la section radiale du tube à décharge) de la densité électronique  $\overline{n_e}$  et du rapport  $\overline{v/\omega}$  pour les mêmes conditions opératoires qu'à la figure 4.7. Pour déterminer si c'est l'augmentation de  $\overline{n_e}$  ou la décroissance de  $\overline{v/\omega}$  qui est responsable de la diminution de la pénétration du champ électrique dans le plasma lorsque  $z$  augmente, nous avons calculé la distribution axiale de  $\delta$  pour les trois cas suivants (figure 4.10 (b)) :

1)  $\overline{n_e}$  et  $\overline{v/\omega}$  selon les valeurs, variables, de la Fig. 4.10 (a)

2)  $\overline{n_e} (z = 1 \text{ cm}) = \text{constante} = 1.2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$

$\overline{v/\omega} = \text{valeurs variables de la Fig. 4.10 (a)}$



3)  $\overline{n_e}$  = valeurs variables de la Fig. 4.10 (a)

$$\overline{v/\omega} (z = 1 \text{ cm}) = \text{constante} = 12.5$$

La figure 4.10 (b) montre que  $\delta(z)$  diminue très faiblement si la densité électronique est maintenue constante et que  $\overline{v/\omega}$  varie (cas 2) alors que pour  $\overline{v/\omega}$  constant et  $\overline{n_e}$  variable (cas 3) la diminution de  $\delta$  est beaucoup plus importante et semblable à celle obtenue du cas 1). Nous en concluons que la diminution de la pénétration du champ électrique dans le plasma avec l'augmentation de  $z$  (ou  $L$ ) est due à l'augmentation de la densité électronique.

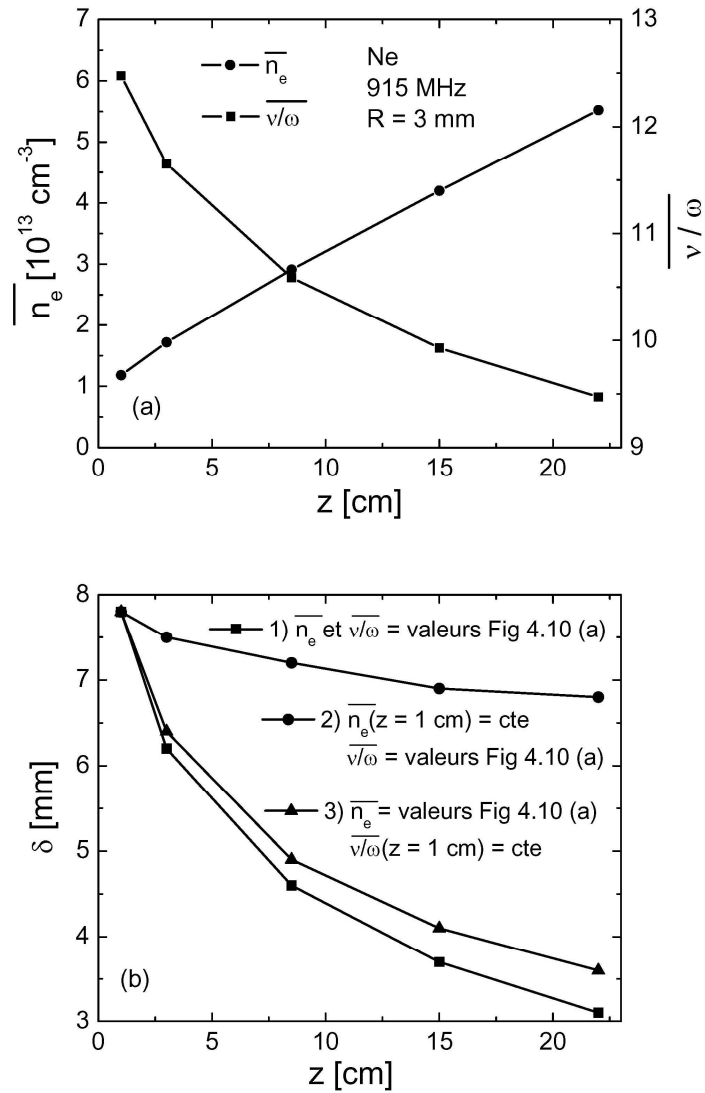


Figure 4. 10 : Valeurs moyennes suivant la section radiale du tube en fonction de  $z$ : (a) de  $\bar{n}_e$  et du rapport  $\bar{v}/\omega$  ; (b) de la profondeur de pénétration  $\delta$ , calculées en maintenant soit  $\bar{n}_e$  fixe, soit  $\bar{v}/\omega$  fixe, pour une décharge de néon à 915 MHz dans un tube de 3 mm de rayon interne (mêmes conditions que pour la figure 4.7)

#### 4.4.2 Influence de la fréquence d'excitation du champ électrique

Il a été observé de façon expérimentale [4] que la contraction du plasma diminue avec l'augmentation de la fréquence d'excitation du champ électrique. Le modèle que nous avons développé vérifie cette observation et permet également d'approfondir les causes de

cet effet. La figure 4.11 montre la distribution radiale des paramètres du plasma ( $n_e$ ,  $T_g$ ,  $T_e$ ) ainsi que le profil radial de l'intensité du champ électrique calculés aux fréquences de 200, 915 et 2450 MHz, dans une décharge de néon à une position axiale fixe  $z = 250$  mm. Les simulations montrent que l'inhomogénéité de l'intensité du champ électrique (figure 4.11 (d)) est relativement faible aux fréquences de 200 et 915 MHz pour devenir très importante à 2450 MHz. Les distributions radiales de  $T_e$  et  $n_e$  présentent également très peu de changement pour  $f \leq 915$  MHz, mais à 2450 MHz, les maximums de  $T_e$  et  $n_e$  se déplacent de l'axe vers la périphérie du tube à décharge, ce qui nous indique que la colonne de plasma est sur le point de se séparer en deux filaments (début de la filamentation). Par ailleurs, nous n'observons que très peu de changement sur la distribution radiale de la température du gaz lorsque la fréquence varie entre 200 et 2450 MHz (figure 4.11 (b)). La température du gaz demeure ainsi pratiquement inchangée car, pour une position axiale fixe voisine de la fin de colonne, la densité moyenne des électrons, responsables par collisions du chauffage du gaz, reste sensiblement la même, quelle que soit la fréquence d'excitation (voir figure 4.12 (a)). Toutefois, nous observons une légère baisse de  $T_g$  au voisinage de l'axe à 2450 MHz et une légère uniformisation de son profil à cause de l'aplatissement radial correspondant de la densité électronique (chauffage du gaz par les électrons plus uniforme).

À signaler que le comportement de  $T_g$  en fonction de la fréquence à pression réduite diffère de celui à la pression atmosphérique. Lorsque la pression est d'environ 4 Torr, la température du gaz devient plus importante au fur et à mesure que la fréquence d'excitation du champ électrique augmente [19] alors qu'à pression atmosphérique ce paramètre reste constant.

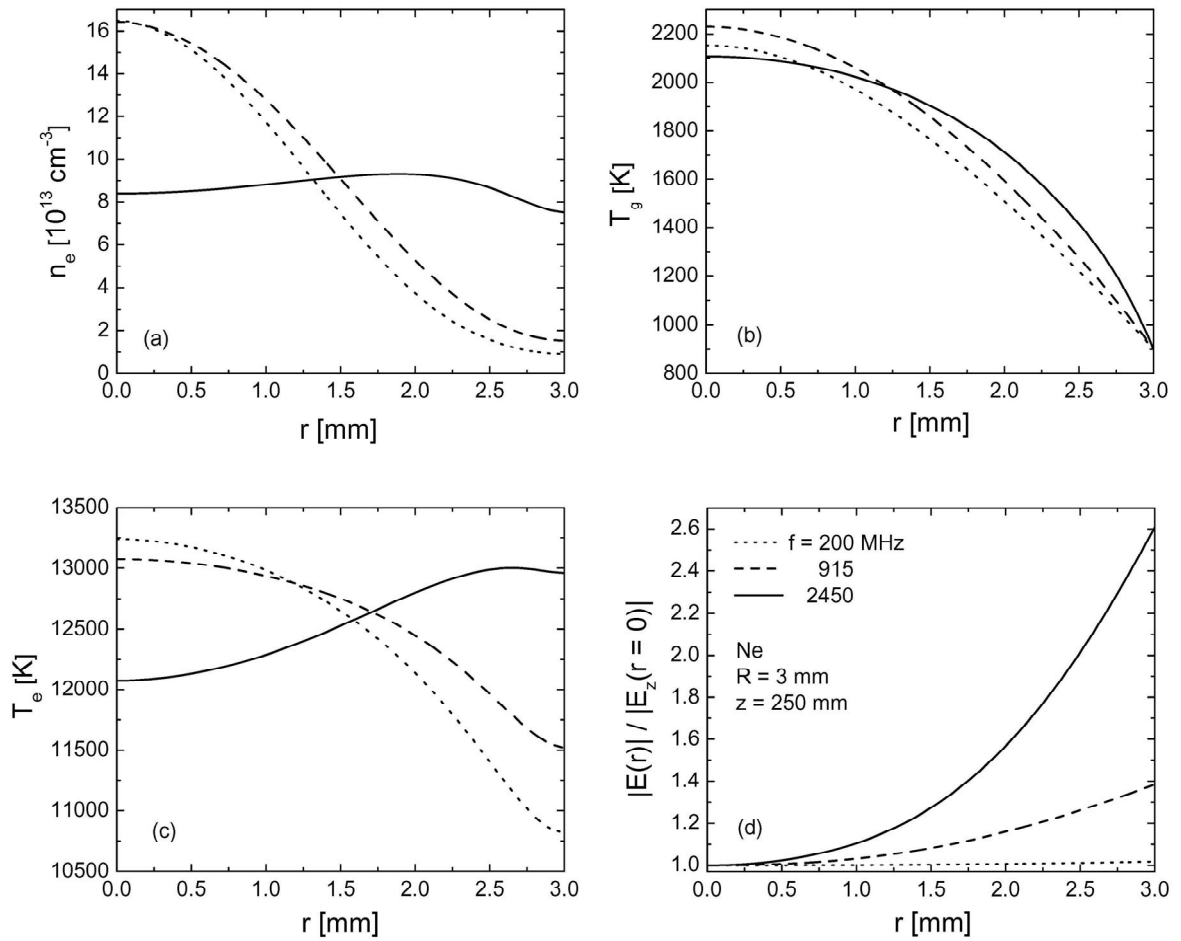


Figure 4. 11 : Variation radiale : (a) de la densité électronique  $n_e$ , (b) de la température du gaz  $T_g$ , (c) de la température électronique  $T_e$  et (d) de l'intensité du champ électrique normalisée  $|E|/|E_z(r = 0)|$  (d), distributions radiales calculées pour une décharge de néon aux fréquences d'excitation de l'onde de surface de 200, 915 et 2450 MHz à une position axiale  $z = 250 \text{ mm}$  et pour un rayon interne du tube à décharge de 3 mm.

### Mécanismes responsables de l'augmentation de l'inhomogénéité de l'intensité du champ électrique en fonction de la fréquence d'excitation

Nous pouvons constater sur la figure 4.12 (a) que la densité électronique moyenne sur la section radiale en une position  $z$  donnée croît faiblement lorsque la fréquence augmente alors que le rapport  $\overline{v}/\omega$  décroît de façon très importante. Étant donné que la

température du gaz varie également peu en fonction de la fréquence, la variation du rapport  $\overline{v/\omega}$  serait due principalement à la variation de la fréquence d'excitation. Pour déterminer si c'est l'augmentation de  $\overline{n_e}$  ou la diminution de  $\overline{v/\omega}$  qui est responsable de l'augmentation de l'inhomogénéité de l'intensité du champ électrique avec la fréquence, nous avons calculé la profondeur de pénétration  $\delta$  pour les trois cas suivants (figure 4.12 (b)) :

1)  $\overline{n_e}$  et  $\overline{v/\omega}$  selon valeurs variables de la Fig. 4.12 (a)

2)  $\overline{n_e}$  ( $f = 200$  MHz) = constante =  $4.87 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$

$\overline{v/\omega}$  = valeurs variables de la Fig. 4.12 (a)

3)  $\overline{n_e}$  = valeurs variables de la Fig. 4.12 (a)

$\overline{v/\omega}$  ( $f = 200$  MHz) = constante = 47.96

La valeur du paramètre  $\delta$  pour le cas 2) décroît de façon semblable à celle du cas 1) alors que  $\delta$  diminue très faiblement dans le cas 3). Nous pouvons en conclure que lorsque la fréquence d'excitation de l'onde de surface croît, l'augmentation de l'inhomogénéité du champ électrique dans le plasma est liée à la décroissance du rapport  $\overline{v/\omega}$ .

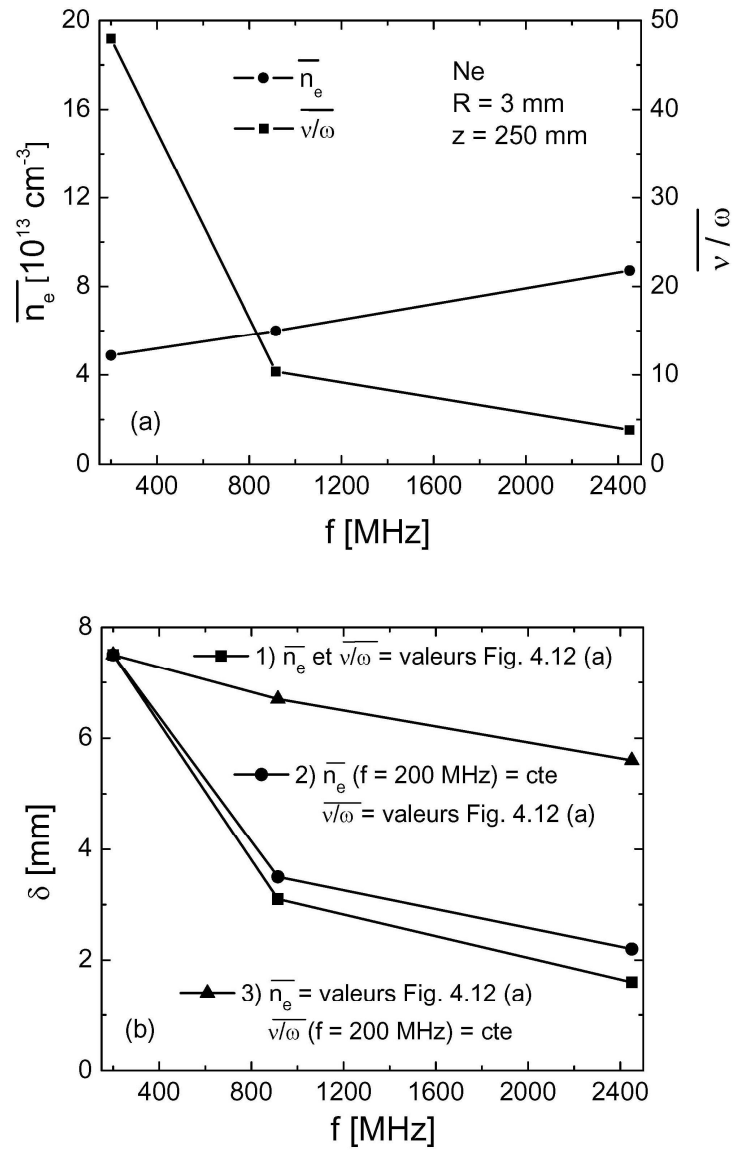


Figure 4. 12: Valeurs calculées de  $\bar{n}_e$  et du rapport  $\bar{v}/\omega$  (a) et de la profondeur de pénétration  $\delta$  calculée exactement ou en maintenant soit  $\bar{n}_e$  fixe, soit  $\bar{v}/\omega$  fixe (b), en fonction de la fréquence d'excitation du champ électrique dans une décharge de néon entretenue à 915 MHz dans un tube de 3 mm de rayon interne et à une position axiale fixe de  $z = 250$  mm (mêmes conditions que pour la figure 4.10).

#### 4.4.3 Influence de la nature du gaz sur le phénomène de contraction: comparaison entre la décharge de néon et celle d'argon

Le degré de contraction dépend du type de gaz plasmagène. Dans le cas des gaz rares [4, 17], le diamètre du filament contracté est de plus en plus petit lorsque la masse du gaz augmente, toutes autres conditions opératoires étant égales par ailleurs. La figure 4.13 compare les distributions radiales des paramètres du plasma ( $n_e$  (a),  $T_g$  (b),  $T_e$  (c)) et de l'intensité du champ électrique ( $|E(r)|/|E_z(r=0)|$  (d)) d'une décharge de Ne et d'Ar à une position axiale fixe  $z = 110$  mm. Les distributions radiales de  $n_e$  ont été normalisées à la valeur de  $n_e$  calculée sur l'axe de la décharge ( $n_{eNe}(r=0) = 1.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  et  $n_{eAr}(r=0) = 3.6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ). La Figure 4.13 (a) montre que la décharge de néon est moins contractée que la décharge d'argon, ce qui est en accord avec les observations expérimentales [4]. Cette différence dans le degré de contraction peut s'expliquer en considérant le tableau 4.2. Dans l'argon, les pertes par recombinaison dissociative  $\Gamma_{RD}$  sont par plus d'un ordre de grandeur supérieures aux pertes par diffusion alors que dans la décharge de néon, les pertes par diffusion  $\Gamma_D$  sont du même ordre de grandeur que les pertes par recombinaison dissociative. Dans ces conditions, la contribution de la diffusion intervient pour réduire la contraction qu'on observerait en présence de la seule recombinaison dissociative.

À noter de plus que le gradient radial de  $T_g$  (figure 4.13 (b)) est plus fort dans l'Ar que dans le Ne car  $\lambda_g(\text{Ar}) < \lambda_g(\text{Ne})$  où  $\lambda_g$  est la conductivité thermique du gaz, alors que pour  $T_e$  (figure 4.13 (c)), c'est le néon qui présente une variation radiale plus importante. Comme nous l'avons écrit plus haut, la variation de  $T_e$  semble dépendre en quelque sorte du produit de la densité électronique, dont la valeur décroît vers la paroi, et de l'intensité du champ électrique dont la valeur, au contraire, croît de l'axe vers la paroi du tube à décharge. Sur la figure 4.13 (d), nous pouvons observer que l'intensité du champ électrique dans l'argon varie radialement de façon plus importante que dans le néon (pénétration plus grande du champ électrique dans la décharge de néon due à une densité électronique moyenne plus faible). Cette augmentation radiale de l'intensité du champ électrique plus importante dans l'argon contrebalance davantage la décroissance radiale de la densité électronique que dans le néon, rendant le profil radial de  $T_e$  plus plat dans l'argon.

	$\Gamma_{RD} [\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}]$	$\Gamma_D [\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}]$	$\Gamma_{RD}/\Gamma_D$
Ne	$9.5 \cdot 10^{18}$	$1.3 \cdot 10^{18}$	7
Ar	$8.2 \cdot 10^{19}$	$3.7 \cdot 10^{18}$	22

Tableau 4.2 : Taux de perte des particules chargées par recombinaison dissociative ( $\Gamma_{RD}$ ) et par diffusion ( $\Gamma_D$ ), calculé sur l'axe ( $r = 0$ ), dans le néon et l'argon à 915 MHz pour un tube de 3 mm de rayon interne et à une position axiale fixe  $z = 110$  mm.

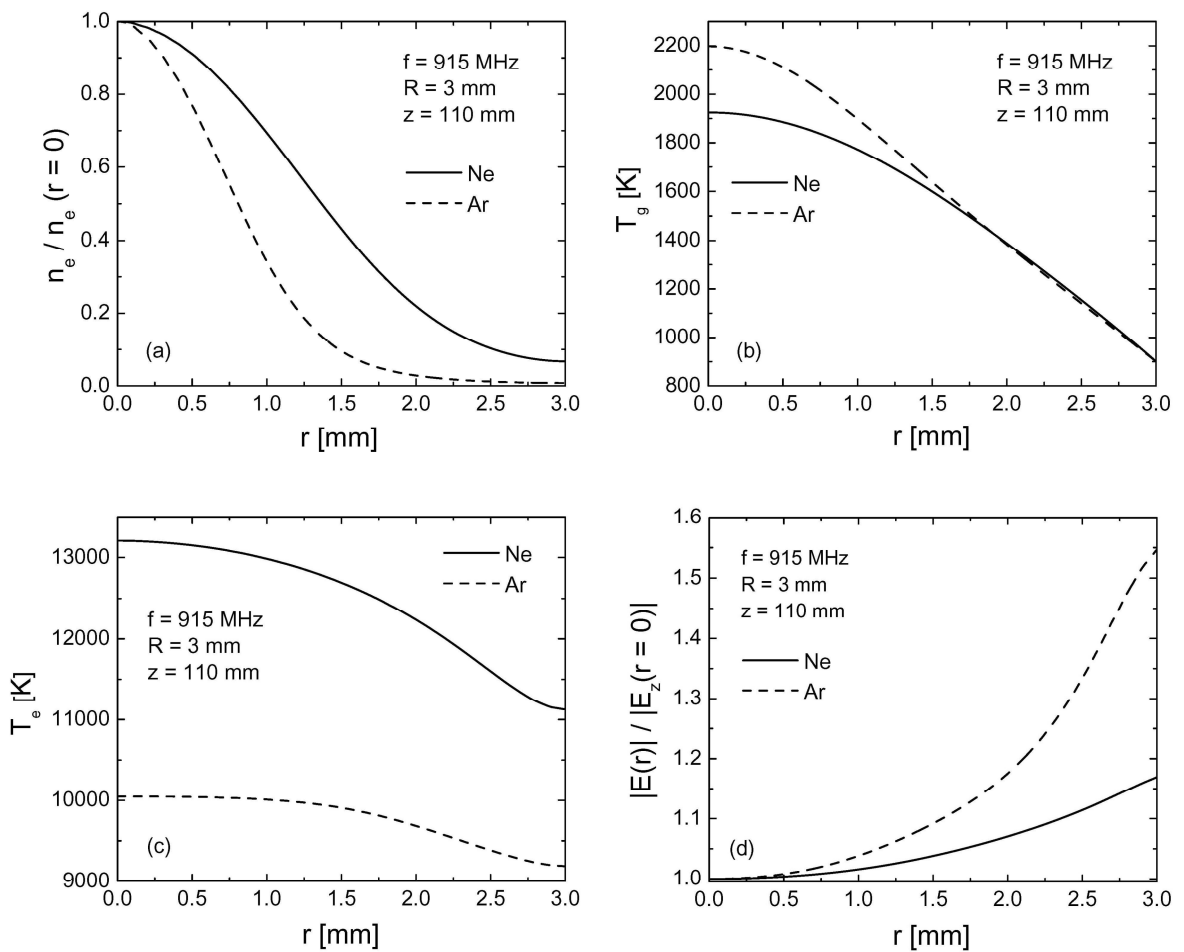


Figure 4. 13 : Variation radiale de la densité électronique  $n_e$  (a), de la température du gaz  $T_g$  (b), de la température électronique  $T_e$  (c) et du profil radial de l'intensité du champ électrique normalisée  $|E|/|E_z(r=0)|$  (d), calculée à 915 MHz pour une décharge de néon et d'argon à une position axiale  $z = 110$  mm et pour un rayon interne du tube a décharge de 3 mm.



### **Influence des niveaux excités des configurations orbitales X(s) et X(p) sur les paramètres du plasma ( $n_e$ , $T_g$ et $T_e$ ) d'une décharge contractée de néon et d'argon**

Dans le passé, nous avons développé deux modèles auto-cohérents pour la décharge d'argon [18, 20] où nous n'avons cependant pas tenu compte des niveaux excités X(p). Pour déterminer l'influence de ces niveaux sur les paramètres du plasma, la figure 4.14 compare les distributions radiales de  $n_e$  (Ne (a) et Ar (b)) ainsi que de  $T_g$  (c) et  $T_e$  (d) dans le néon et l'argon, calculées en ne considérant, dans un premier temps, que les niveaux excités X(s) et ensuite à la fois les niveaux X(s) et X(p). Nous observons que lorsqu'on effectue le calcul en ajoutant les niveaux X(p), la valeur des paramètres du plasma diminue et cette diminution est beaucoup plus importante dans le néon que dans l'argon. À la section 4.2, nous avons montré que le mécanisme dominant de création des particules chargées, aussi bien dans le néon que l'argon, est l'ionisation par étapes à partir de la configuration X(p). Celle-ci est supérieure à l'ionisation par étapes qui aurait lieu uniquement à partir de X(s) d'un facteur 7 dans le néon et 3 dans l'argon. L'importance plus grande de la prise en compte des états X(p) dans le néon que dans l'argon peut s'expliquer par le fait que l'ionisation du néon demande des électrons de plus grande énergie que dans l'argon (nous obtenons une valeur de  $T_e$  plus grande dans le néon) et donc qu'ajouter une étape relais (faisant intervenir des énergies électroniques relativement faibles par rapport à l'énergie d'ionisation) facilite le processus d'ionisation. Ceci pourrait expliquer l'abaissement légèrement plus important de  $T_e$  observé dans le néon que dans l'argon quand nous prenons en compte les états X(p), comme le montre la figure 4.14 (d).

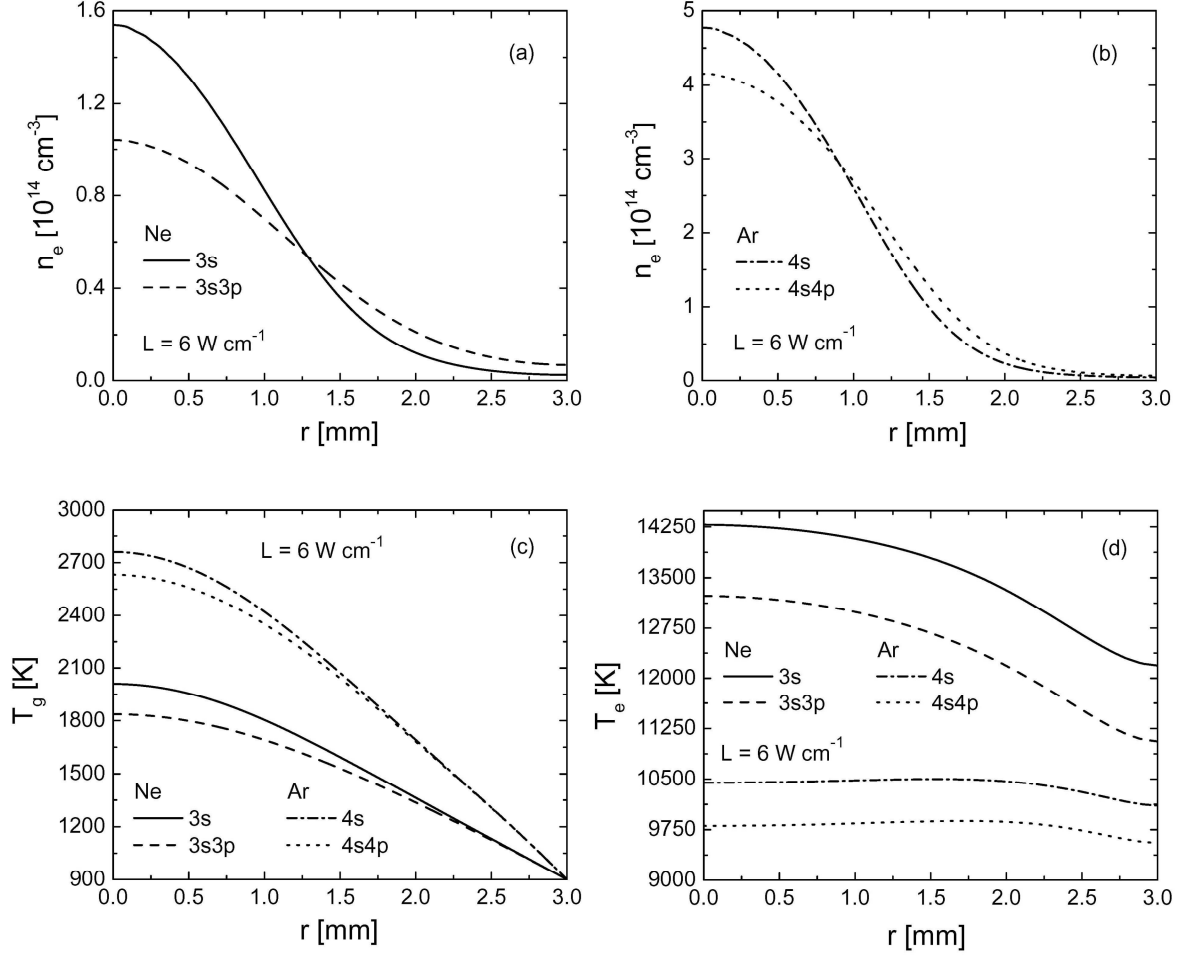


Figure 4. 14: Variations radiales calculées dans le néon et dans l'argon des paramètres du plasma suivant la prise en compte ou non de la contribution de la configuration X(p) à la cinétique d'excitation/ionisation. Densité électronique  $n_e$  dans le néon (a) et l'argon (b) ainsi que température du gaz  $T_g$  (c) et température électronique  $T_e$  (d) dans le néon et l'argon, à une densité linéaire de puissance  $L = 6 \text{ W/cm}$  dans un tube à décharge de rayon interne 3 mm et à une fréquence d'excitation du champ électrique  $f = 915 \text{ MHz}$ .

## 4.5 Comparaison des résultats du modèle aux données expérimentales

Dans cette section, nous allons confronter les résultats des calculs avec nos mesures expérimentales dans le but de contrôler la validité de notre modèle. Ces mesures ont été réalisées dans des décharges de néon et d'argon entretenues à une fréquence d'excitation de 915 et 2450 MHz dans un tube de 3 mm de rayon interne.

### 4.5.1 Décharge de néon à 915 MHz

Les figures 4.15 (a), (b) et (c) comparent les distributions radiales mesurées et calculées de  $n_e$  à différentes valeurs de  $z$  dans une décharge de néon entretenue à 915 MHz. La comparaison a lieu pour une même position axiale ( $z$ ) et aucun paramètre n'est utilisé pour ajuster les distributions calculées à celles mesurées. Les densités calculées sont plus élevées que celles obtenues expérimentalement et le désaccord augmente au fur et à mesure que la position axiale  $z$  est plus élevée (augmentation de la densité linéaire de puissance). Cependant, nous pouvons constater que les profils radiaux calculés reproduisent fidèlement ceux mesurés, comme le montre la figure 4.15 (d).

Il est à noter que les valeurs expérimentales de  $n_e$  manquent au-delà d'une certaine position radiale, car en dessous d'une densité électronique donnée, la contribution de l'effet Stark à l'élargissement total de la raie  $H_\beta$  devient négligeable, rendant alors impossible la détermination de  $n_e$ . Une autre limitation est liée à la contraction radiale elle-même. Dans les décharges contractées l'intensité de la raie  $H_\beta$  diminue fortement radialement, ce qui fait que la technique d'inversion d'Abel devient de moins en moins précise en approchant de la paroi du tube.

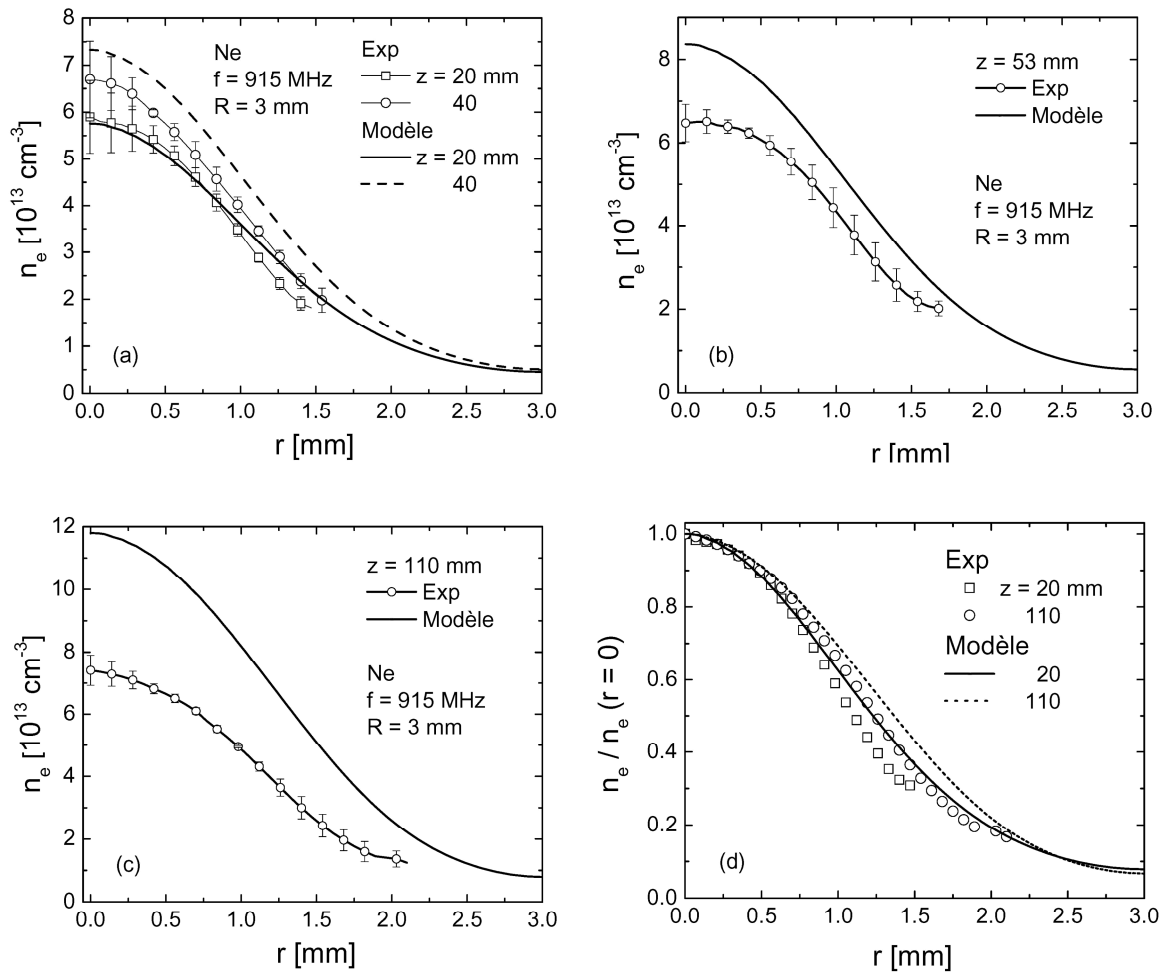


Figure 4. 15: Comparaison des distributions radiales théoriques et expérimentales de la densité électronique (a, b, et c) et de leurs profils (d) à plusieurs positions axiales  $z$  dans le néon à 915 MHz, pour un rayon interne du tube à décharge de 3 mm.

La figure 4.16 (a) compare les distributions radiales mesurées et calculées de la température du gaz. Nous remarquons que les valeurs calculées sont assez proches de celles mesurées au moyen du radical OH, mais sous-estimées. La figure 4.16 (b) traduit, sous forme de profil radial, les courbes théorique et expérimentale du cas  $z = 110$  mm de la figure 4.16 (a). Le modèle se rapproche davantage des résultats expérimentaux lorsque la comparaison s'effectue sur les profils normalisés plutôt que sur les distributions.

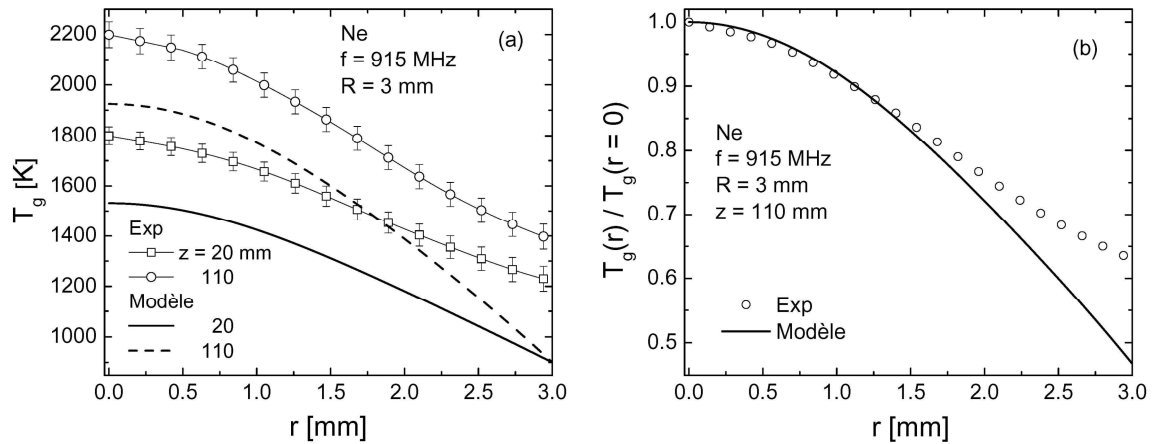


Figure 4. 16 : Comparaison expérience-théorie (a) des distributions radiales de la température du gaz et (b) de leur profil dans le néon à 915 MHz et pour un rayon interne du tube à décharge de 3 mm.

#### 4.5.2 Décharge de néon à 2450 MHz

Les calculs numériques effectués à la fréquence de 2450 MHz montrent également que les résultats du modèle sont, en général, relativement en bon accord avec les mesures obtenues par spectroscopie optique d'émission (voir figure 4.17). L'ordre de grandeur de  $n_e(r)$  ainsi que sa variation radiale obtenus par calcul sont voisins des valeurs mesurés, comme le montre la figure 4.17. Tout, comme à 915 MHz, les valeurs calculées de la densité électronique sont plus élevées que celles mesurées par l'élargissement Stark de la raie  $H_\beta$ ; les profils expérimental et calculé sont, par contre, très voisins l'un de l'autre (figure 4.18). Pour ce qui est de la température du gaz (figure 4.19), la sous-estimation des valeurs calculées par rapport à celles mesurées semble être plus importante à 2450 MHz qu'à 915 MHz (figure 4.16). Par contre, le calcul surestime la densité des électrons, responsables du chauffage du gaz, de près de 50% à 2450 MHz alors qu'à 915 MHz l'écart est moins important. On s'attendrait à ce qu'une densité électronique plus élevée entraîne une température du gaz plus élevée, ce que le calcul ne rend pas.

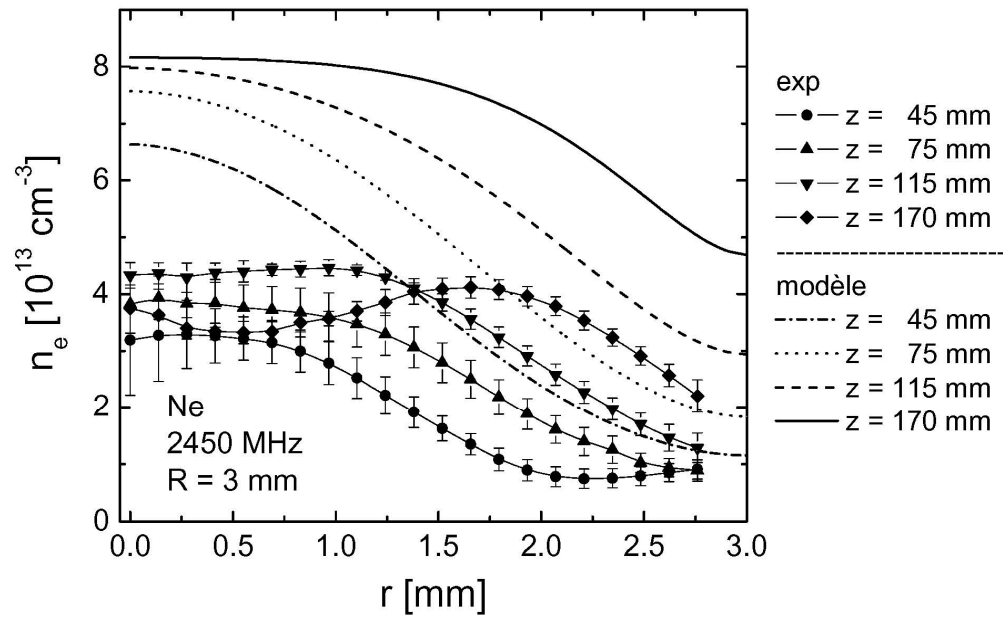


Figure 4. 17: Comparaison des distributions radiales théoriques et expérimentales de la densité électronique dans le néon à 2450 MHz, pour un rayon interne du tube à décharge de 3 mm et à différentes positions axiales  $z$ .

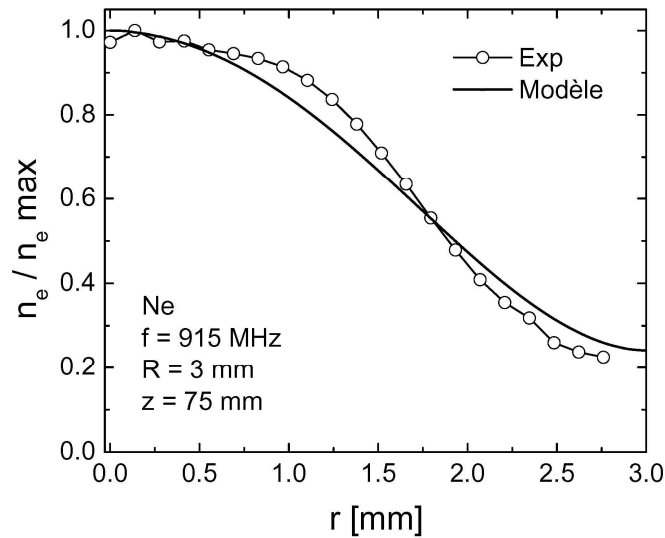


Figure 4. 18: Comparaison du profil radial théorique et expérimental de la densité électronique dans le néon à 2450 MHz, pour un rayon interne du tube à décharge de 3 mm et à une position axiale  $z = 75$  mm.

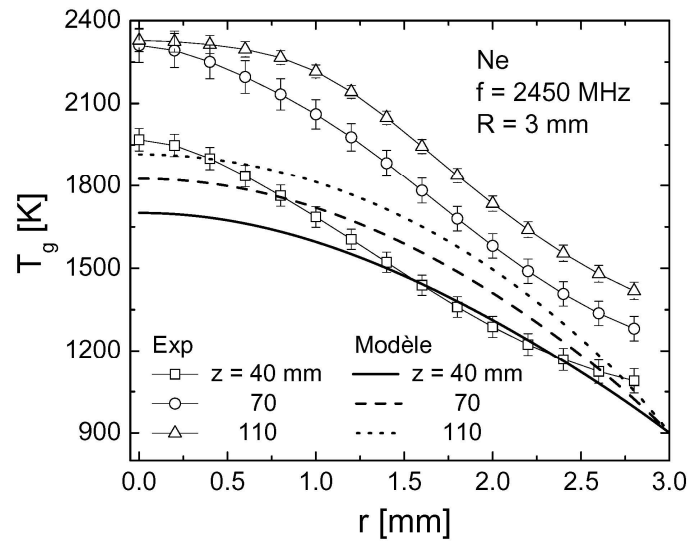


Figure 4. 19 : Comparaison des distributions radiales théoriques et expérimentales de la température du gaz dans le néon à 2450 MHz, à trois positions axiales, pour un rayon interne du tube à décharge de 3 mm.

À partir du modèle, nous avons montré que pour une position axiale fixe, la température du gaz ne varie pas en fonction de la fréquence (figure 4.11 (b)). Expérimentalement nous retrouvons le même résultat, comme nous pouvons voir sur la Figure 4.20.

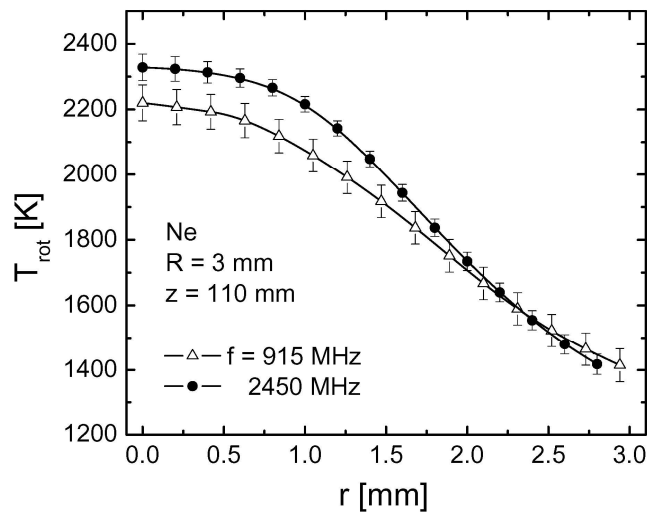


Figure 4. 20 : Distribution radiale de la température rotationnelle du radical OH à une position axiale  $z = 110$  mm, pour un rayon interne du tube à décharge de 3 mm et aux fréquences d'excitation du champ électrique de 915 et 2450 MHz.

### 4.5.3 Décharge d'argon

Pour vérifier la validité de notre modèle dans la décharge d'argon, nous comparons les distributions axiales calculées et mesurées de la densité électronique moyenne (figure 4.21 (a)) et du rayon du plasma (figure 4.21 (b)) à une fréquence de 915 MHz et dans un tube de rayon interne 3 mm. Dans les deux cas, les valeurs calculées sont approximativement 1.5 à 2 fois plus faibles que celles mesurées, toutefois l'écart diminue en fin colonne, comme dans le néon (figure 4.15). Signalons que dans le néon, les valeurs radiales calculées sont plus élevées que les valeurs expérimentales (figure 4.17), ce qui signifie des densités électroniques moyennes théoriques plus élevées au contraire de ce que l'on obtient dans l'argon. La densité électronique moyenne et le rayon du plasma varient linéairement le long de la colonne de plasma et les courbes théoriques et expérimentales possèdent des pentes de valeurs relativement proches.

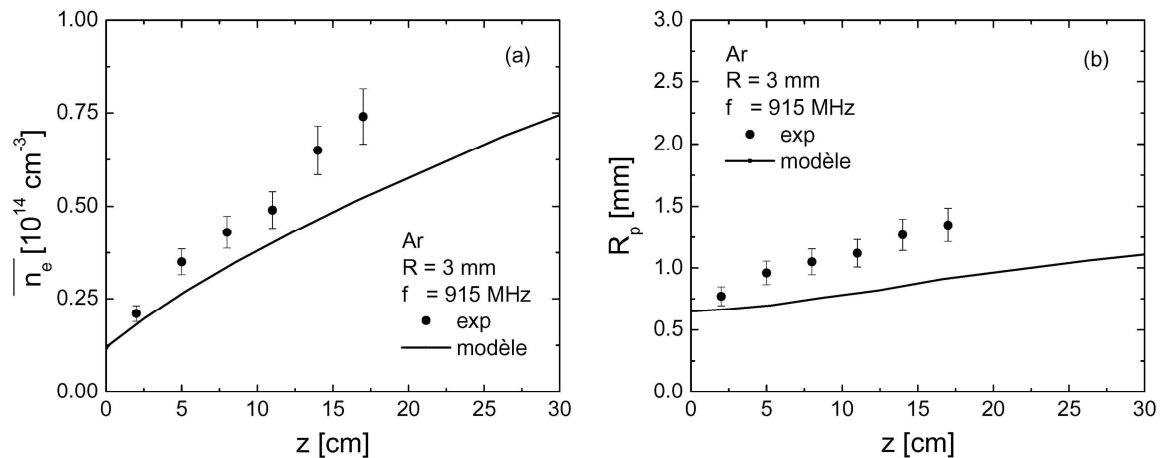


Figure 4. 21 : Distributions axiales calculées et mesurées de la densité électronique moyenne (a) et du rayon de la colonne de plasma (b) dans une décharge d'argon à 915 MHz entretenue à la pression atmosphérique.

Dans la décharge d'argon, il n'a pas été possible de mesurer les variations radiales de la densité électronique et de la température du gaz : l'intensité d'émission de la raie  $H_\beta$  et de celle du radical OH était trop faible pour effectuer avec précision leur inversion d'Abel d'après les valeurs latérales obtenues. Toutefois, ayant observé que pour une



décharge de néon, les profils radiaux de l'intensité de la raie  $H_\beta$  sont relativement proches de ceux de  $n_e(r)$  (voir Figure 4.22), cela nous permet d'estimer la densité électronique moyenne expérimentale dans la figure 4.21 (a) à partir de l'expression suivante :

$$\overline{n_e}(z) = \frac{n_e(x=0)}{\pi R^2} \int_0^R I_{H_\beta}(r, z) 2\pi r dr \quad \text{Équation 4. 4}$$

où  $I_{H_\beta}(r, z)$  est le profil radial de l'intensité d'émission de la raie  $H_\beta$  et  $n_e(x=0)$  représente la densité électronique mesurée suivant une corde passant par le diamètre (nous supposons cette densité égale à la valeur sur l'axe  $n_e(r=0)$ ). La densité électronique moyenne suivant la section déterminée par le modèle s'obtient par intégration directe de la distribution radiale de la densité électronique calculée suivant la relation :

$$\overline{n_e}(z) = \frac{2}{R^2} \int_0^R r n_e(r, z) dr \quad \text{Équation 4. 5}$$

Sur la figure 4.21 (b), le rayon du plasma ( $R_p$ ) est défini expérimentalement par la largeur à mi-hauteur du profil radial de la raie  $H_\beta$  alors qu'à partir du modèle, il est obtenu par la largeur à mi-hauteur du profil radial de la densité électronique. La sous-estimation de la valeur de  $R_p$  tirée du modèle par rapport au  $R_p$  expérimental pourrait s'expliquer en partie par la différence dans leur définition. Cette remarque s'applique également aux distributions de la densité électronique moyenne qui sont obtenues différemment expérimentalement et numériquement (figure 4.21 (a)).

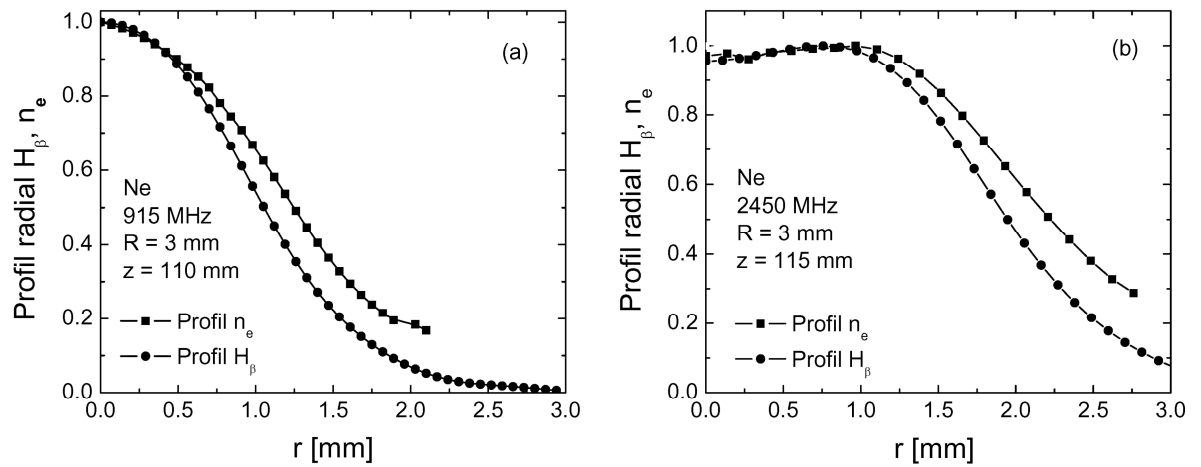


Figure 4. 22 : Profil radial expérimental de la densité électronique obtenu de l'élargissement Stark de  $H_\beta$  et profil radial expérimental de l'intensité d'émission de la raie  $H_\beta$  dans le néon, pour un tube de rayon interne 3 mm, à la position axiale  $z = 110$ -115 mm et pour deux valeurs de la fréquence d'excitation du champ HF : 915 MHz (a) et 2450 MHz (b).

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté une étude, expérimentale et théorique, du phénomène de contraction des décharges électriques en fonction des conditions opératoires : position axiale le long de la colonne de plasma, nature du gaz (néon et argon) et fréquence d'excitation du champ micro-ondes. Ceci a été rendu possible expérimentalement par l'utilisation des plasmas créés par des ondes de surface, qui permettent de faire varier la fréquence d'excitation du champ électrique de l'onde entretenant la décharge sans avoir à modifier les autres conditions opératoires. De plus, la décroissance, à partir de l'excitateur, de la densité linéaire de puissance dans les POS nous a permis de suivre le développement de la contraction et l'apparition de la filamentation simplement en suivant la valeur de  $z$ .

L'étude expérimentale de la contraction s'est effectuée à partir de diagnostics spectroscopiques en émission qui nous ont permis de déterminer la densité électronique ( $n_e$ ) et la température du gaz ( $T_g$ ). Pour obtenir  $T_g$ , nous avons enregistré les bandes ro-vibrationnelles du radical OH dont nous avons déduit la température de rotation ( $T_{rot}$ ) par un diagramme de Boltzmann; pour la mesure de  $n_e$ , nous avons utilisé, dans le cas du néon, l'élargissement Stark de la raie  $H_\beta$ . La distribution radiale de ces paramètres a été reconstruite à partir de la déconvolution spatiale des profils spectraux d'intensité intégrés suivant des cordes de la section de la décharge, en utilisant la méthode de l'inversion d'Abel.

Pour expliquer la contraction nous avons développé un modèle numérique auto-cohérent basé sur la prépondérance de la cinétique des ions moléculaires et du chauffage non uniforme. Ce modèle est constitué d'une partie électromagnétique, décrite par les équations de Maxwell, couplée à une partie hydrodynamique qui comprend l'équation de conservation de l'énergie des électrons ( $T_e$ ) et du gaz ( $T_g$ ) ainsi que les équations de bilan des particules chargées ( $e$ ,  $X^+$ ,  $X_2^+$ ) et des états excités ( $X(s)$  et  $X(p)$ ) considérés en bloc. Les paramètres du plasma ( $T_g$ ,  $T_e$  et  $n_e$ ) et ceux de l'onde de surface ( $E$ ,  $k = \beta + i \alpha$ ) sont déterminés simultanément par un algorithme approprié.

L'étude détaillée que nous avons présentée montre bien que, dans les décharges contractées de néon et d'argon, la cinétique y est contrôlée par les ions moléculaires. Ainsi, les pertes des particules chargées ont lieu par recombinaison d'un ion moléculaire avec un électron  $X_2^+ + e \rightarrow X(s) + X$  (recombinaison dissociative) et la création se produit à partir des atomes excités  $X(s)$  résultant de la recombinaison dissociative, selon les réactions  $X(s) + e \rightarrow X(p) + e$ ;  $X(p) + e \rightarrow X^+ + e + e$ . De plus, l'augmentation de la concentration des ions moléculaires vers la périphérie de la décharge comme conséquence de la forte diminution de  $T_g$  (chauffage non-uniforme) joue un rôle essentiel dans la contraction radiale du plasma. Au fur et à mesure que la densité des ions moléculaires prend de l'importance, la perte d'électrons par recombinaison dissociative ( $X_2^+ + e \rightarrow X(s) + X$ ) augmente, d'où la forte diminution de la densité électronique, de l'ionisation qui en dépend ( $X(s) + e \rightarrow X(p) + e$ ;  $X(p) + e \rightarrow X^+ + e + e$ ) et, finalement, l'apparition de la contraction radiale du plasma

À partir des distributions radiales de la densité électronique (calculées et mesurées), nous avons observé que le degré de contraction diminue lorsque la fréquence d'excitation ou la densité linéaire de puissance (ou  $z$ ) augmente. Par contre, la distribution radiale de  $T_g$  dépend faiblement de la fréquence d'excitation, alors que sa valeur sur l'axe croît et son profil s'élargit lorsque  $L$  (ou  $z$ ) augmente. Quant à la filamentation de la décharge, elle est plus importante aux fréquences et valeurs de  $L$  (ou  $z$ ) élevées. Notre modèle fait voir l'influence de l'inhomogénéité de l'intensité du champ  $E$  (effet de peau) dans l'apparition du phénomène de filamentation. Ainsi, lorsque cette inhomogénéité devient importante, la décharge se dirige vers le mode filamentaire. Par ailleurs, nous obtenons dans le néon et l'argon que  $T_e \gg T_g$  sur toute la section radiale de la décharge, indiquant clairement que le plasma est hors ETL. De plus, nous avons montré que la décharge de néon est moins contractée que la décharge d'argon, et que la cinétique des niveaux  $X(p)$  joue un rôle plus important dans le néon que dans l'argon.

Pour terminer ce chapitre, nous avons validé notre modèle par comparaison avec nos données expérimentales en obtenant un bon accord théorie-expérience.

## Bibliographie

- [1] Moisan, M., Pelletier, J., Physique des plasmas collisionnels : application aux décharges haute fréquence (EDP Grenoble Sciences, 2006).
- [2] Ferreira, C.M., Modelling of a low-pressure plasma column sustained by a surface wave, J. Phys. D: Appl. Phys. **16**, 1673 (1983).
- [3] Aliev, Yu. M., Schlüter, H., Shivarova, A., Guided-wave-produced plasmas (Springer, Berlin, 2000).
- [4] Kabouzi, Y., Calzada, M. D., Moisan, M., Tran, K. C. and Trassy, C., Radial contraction of microwave-sustained plasma columns at atmospheric pressure, J. Appl. Phys., **91**, 1008 (2002).
- [5] Calzada, M.D., Moisan, M., Gamero, A., Sola, A., Experimental investigation and characterization of the departure from local thermodynamic equilibrium along a surface-wave-sustained discharge at atmospheric pressure, J. App. Phys., **80**, 46-55 (1996).
- [6] Sáinz, A., García, M.C., Spectroscopic characterization of a neon surface-wave sustained (2.45GHz) discharge at atmospheric pressure, Spectrochim. Acta B Atomic Spectroscopy, **63**, 948-956 (2008)
- [7] Margot, J., Studies of emission spectra in helium plasmas at atmospheric pressure and local thermodynamical equilibrium, Phys. Plasmas **8**, 2525 (2001).
- [8] Muñoz, J., Margot, J., Calzada, M. D., Experimental study of a helium surface-wave discharge at atmospheric pressure, J. Appl. Phys., **107**, 083304 (2010).
- [9] Raizer, Yu. P., Gas Discharge Physics (Springer, Berlin, 1991).
- [10] Fridman, A., Kennedy, L., Plasma Physics and Engineering (Taylor & Francis, New York, 2004).
- [11] Lieberman, M.A., Lichtenberg, A.J., Principles of Plasma Discharges and Materials Processing (John Wiley & Sons, 2005).
- [12] Smirnov, B. M., Physics of Ionized Gases (Wiley, Interscience, 2001).
- [13] Palmero A., Cotrino J., Lao C., Gonzalez-Elipe A.R., Gas heating in low-pressure microwave argon discharges Phys. Rev. E, **66**, 066401 (2002).

- [14] Palmero A., Cotrino J., Barranco A., Gonzalez-Elipé, A.R., Gas temperature equation in a high-frequency argon plasma column at low pressures, *Phys. of Plasmas*, **9**, 358-363 (2002).
- [15] Yanquas-Gil, A., Cotrino, J., Gonzalez-Elipé, A.R., Collisional radiative model of an argon atmospheric capillary surface-wave discharge, *Physics of Plasmas*, **11**, 5497, (2004).
- [16] Moisan, M., Pantel, R., Hubert, J., Propagation of a surface wave sustaining a plasma column at atmospheric pressure, *Contributions to Plasma Physics*, **30**, 293-314 (1990).
- [17] Muñoz, J., Calzada, M. D., Experimental research on surface wave Ar-He discharges at atmospheric pressure, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 135203 (2008).
- [18] Castaños-Martínez, E., Makasheva, K., Kabouzi, Y. and Moisan, M., Modeling of microwave-sustained plasmas at atmospheric pressure with application to discharge contraction, *Phys. Rev. E*, **70** 066405 (2004).
- [19] Merel, P., Tabbal, M., Chaker, M., Moisan, M. and Ricard, A., Influence of the field frequency on the nitrogen atom yield in the remote plasma of an high frequency discharge, *Plasma Sources Sci. Technol.* **7**, 550–556 (1998).
- [20] Kabouzi, Y., Graves, D. B., Castaños-Martínez, E. and Moisan, M., Modeling of atmospheric-pressure plasma columns sustained by surface waves, *Phys. Rev. E* **75** 016402 (2007).

## Chapitre 5: Achieving non-contracted and non-filamentary rare-gas tubular discharges at atmospheric pressure

(Article publié dans : J. Phys. D : Appl. Phys. (Fast Track Communications) **42** 012003 (2009)).

### Mise en contexte

Dans le chapitre précédent, nous avons rendu compte de nos résultats expérimentaux et théoriques sur la contraction et la filamentation des décharges tubulaires entretenues à la pression atmosphérique. Ces deux phénomènes restreignent les applications possibles des plasmas entretenus à des pressions élevées ( $p > 5$  Torr), par exemple en rendant la chimie moins efficace dans la partie de la section radiale où il y a absence de plasma. Pour contrer cet inconvénient, nous avons développé une méthode de décontraction et de défilamentation. Elle consiste à ajouter à une décharge contractée ou filamentée créée dans un seul gaz rare des traces d'un autre gaz rare de plus faible potentiel d'ionisation. Ainsi, nous avons observé expérimentalement que l'ajout à une décharge de Ne ou d'Ar de traces ( $< 1\%$ ) d'un gaz rare à plus faible potentiel d'ionisation (Ar, Kr ou Xe, voir Tableau 5.1) provoque la disparition du filament brillant typique de ces décharges radialement contractées. Dans le cas de ces mélanges, la décharge décontractée se caractérise par l'apparition d'une émission lumineuse diffuse provenant du gaz adjuvant sur la totalité de la section radiale du tube à décharge. En augmentant davantage la concentration du gaz adjuvant dans le gaz porteur, la décharge se contracte à nouveau, cette fois à partir du gaz ajouté.

Gaz rare	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Énergie d'ionisation (eV)	24.6	21.6	15.7	14	12

Tableau 5.1: Énergie d'ionisation des gaz rares

Le processus de contraction-expansion-contraction d'une décharge à l'origine de néon pur en fonction de l'ajout progressif d'argon est illustré à la figure 5.0 en suivant l'évolution correspondante du rayon du plasma. Celui-ci a été déterminé à partir de la largeur à mi-hauteur des profils radiaux de l'intensité totale émise par la décharge (330-800 nm). Cette intensité a été collectée avec une photodiode. Nous observons que lorsqu'on ajoute des traces d'argon à la décharge de néon pur, le rayon du plasma augmente progressivement jusqu'à une valeur maximale (1.7 mm pour un tube de rayon interne 3 mm), valeur qui correspond au pourcentage optimal de Ne + 0.6 % Ar. À ce pourcentage, l'émission lumineuse du plasma remplit complètement la section transversale du tube à décharge. En augmentant le pourcentage d'argon ajouté au-delà de cette valeur optimale, le plasma se contracte à nouveau. Pour un mélange Ne+30%Ar, la décharge est pratiquement contractée comme une décharge créée dans de l'argon pur.

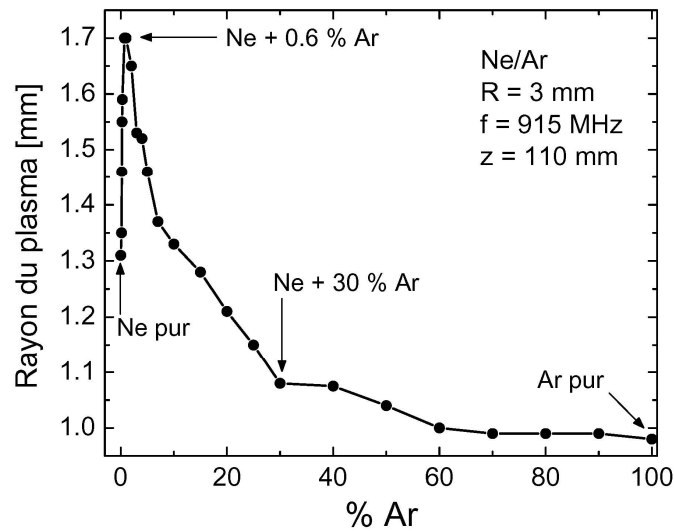


Figure 5.0: Evolution du rayon du plasma dans une décharge Ne/Ar en fonction du pourcentage d'argon ajouté au néon, à une position axiale fixe  $z = 110$  mm. La décharge a été créée dans un tube de 3 mm de rayon interne à la pression atmosphérique et à une fréquence d'excitation de l'onde de 915 MHz.



Nos travaux sur les phénomènes de décontraction et défilamentation ont fait objet de la publication à J. Phys. D : Appl. Phys. **42**, 012003 (2009) qui suit maintenant. Les résultats, après une courte introduction, y sont présentés en trois sections. Dans la première, nous caractérisons expérimentalement les phénomènes de décontraction et de défilamentation. Ensuite, nous exposons la cinétique des décharges décontractées et les mécanismes à l'origine de l'expansion du plasma. Enfin, pour vérifier nos hypothèses sur les mécanismes responsables de la décontraction de la décharge, nous présentons à la section 5.4 un modèle numérique global (zéro-dimension) dans une décharge Ne/Ar, modèle développé pour calculer les densités des ions atomiques et moléculaires du néon et de l'argon ( $\text{Ne}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Ne}_2^+$  et  $\text{Ar}_2^+$ ). La publication qui suit ayant été effectuée dans le cadre d'une Lettre (Fast Track), des éléments importants aussi bien expérimentaux que de modélisation n'avaient pu y trouver place. Ceux-ci sont maintenant regroupés dans la section complémentaire 5.6 présentée après le Fast Track, le tout suivi d'une conclusion sur l'ensemble de ce chapitre.

# **Achieving non-contracted and non-filamentary rare-gas tubular discharges at atmospheric pressure**

E. Castaños-Martínez

Groupe de physique des plasmas, Université de Montréal,

Montréal H3C 3J7, Québec, Canada

M. Moisan

Groupe de physique des plasmas, Université de Montréal,

Montréal H3C 3J7, Québec, Canada

Y. Kabouzi

Groupe de physique des plasmas, Université de Montréal,

Montréal H3C 3J7, Québec, Canada

Publié dans : J. Phys. D : Appl. Phys. **42**, 012003 (2009)

FAST TRACK COMMUNICATIONS

## Abstract

At gas pressures  $>1$  kPa, tubular rare-gas electrical discharges can contract radially yielding a single axially-centered bright filament. When sustaining the discharge with microwave fields of a high enough frequency, instead of a single filament, two or more smaller-diameter and off-center plasma filaments can be formed. When a specific percentage ( $< 1\%$ ) of a rare gas having a lower ionization potential is added to a pure rare-gas atmospheric-pressure discharge, the single-filament contracted discharge fully expands radially or the initially multi-filament discharge becomes homogeneous. Experimental characteristics of this phenomenon and required operating conditions are reported here for the first time.

## 5.1 Introduction

Plasma columns produced in pure rare gases at atmospheric pressure can be affected by the phenomenon of radial contraction, i.e. the discharge glow does not reach the wall of the discharge tube, being for example localized at the axis as a single bright filament. This phenomenon is well known [1-7] experimentally and has been observed in direct current, radio-frequency and microwave discharges.

Different interpretations of the contraction phenomenon have been given over the years, which essentially imply either the influence of electron-electron collisions on the electron energy distribution function [1,2] or nonuniform gas heating (due to the finite thermal conductivity of the discharge gases) [3-7]. We have shown that, in tubular rare-gas discharges, radial contraction is actually due to non uniform gas heating through its influence on molecular ion density. These ions control the creation and loss of charged particles through step ionization and dissociative recombination, respectively. Thus, contraction is related to both the presence of molecular ions and nonuniform gas heating [5,7]. Non-contracted discharges at atmospheric pressure can be obtained using inductively coupled plasmas (ICPs) [8] and high intensity discharge lamps [9].

A further phenomenon, called filamentation, is that occurring when the single axially-centered filament characterizing the contracted discharge turns into two or more off-centered filaments in case the discharge is sustained by a microwave field [6,10,11]. This phenomenon is attributed to radial non-uniformity of the microwave field intensity, which increases with increasing frequency  $f$  and tube radius  $R$  [6].

More recently, we have observed, for the first time as far as we know, that a discharge in a given pure rare gas at atmospheric pressure, originally radially contracted as mentioned, expands radially upon addition to it of a specific small amount (generally less than 1%) of a rare gas having a comparatively lower ionization potential energy [12]. When the (surface-wave [13]) microwave discharge in the pure rare gas is instead originally constituted of many filaments, such an addition of gas makes it homogeneous radially.

This paper provides experimental results on the expansion/homogenization of originally contracted/filamentary discharges in rare gases at atmospheric pressure, followed by a global-model analysis characterizing the expansion phenomenon.

## 5. 2 Experimental results

We first follow the visual characteristics of the expansion/homogenization process on an initially contracted/filamentary pure rare-gas discharge at atmospheric pressure as a lower ionization potential rare-gas is progressively added to it. Figure 5.1 displays, as an example, the continuous transformation of a contracted (non-filamentary) surface-wave Ne discharge into an argon discharge fully occupying the discharge tube cross section as small percentages of argon up to 1% are added to the Ne discharge. As Ar continues to be added, above 3% the discharge progressively starts to contract (not shown), ending as a contracted discharge in pure argon, as shown in the last photograph in figure 5.1.

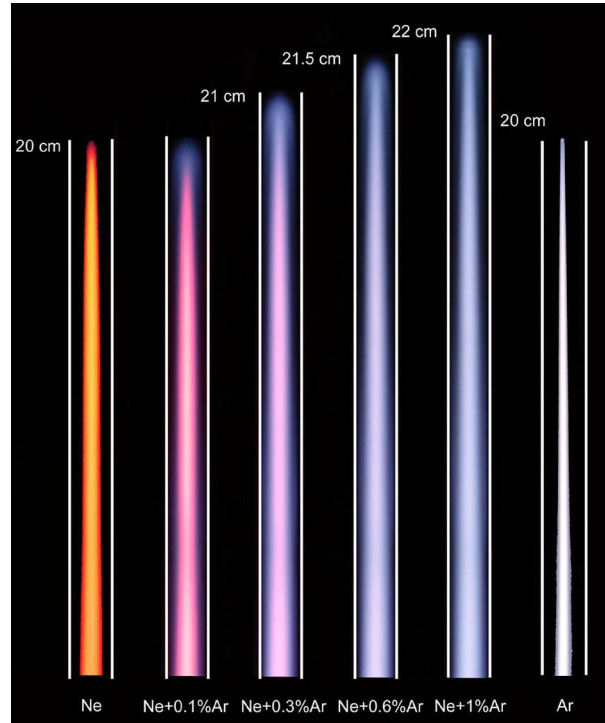


Figure 5.1: Photos of surface-wave tubular discharges, oriented vertically, sustained at atmospheric pressure at 915 MHz in a  $R=6$  mm tube under a 0.5 standard liter/minute (slm) gas flow, showing the continuous transformation of a contracted pure Ne discharge into a non-contracted argon discharge upon addition of a small percentage of argon ( $\leq 1\%$ ). For a given plasma length, under the present operating conditions, approximately 3 times more power is required for the pure Ne discharge than for the pure Ar one.

Figure 5.2 shows that a filamentary pure Ne discharge (occupying most of the tube cross section) can become a homogeneous Ar discharge when adding as little as 0.3 % Ar to it. In this pure Ne discharge, the filaments are static while in the pure Ar discharge they move randomly. In both cases, the filaments are directed along the main component of the electric field, in the present case, that of the surface wave sustaining the discharge [13].

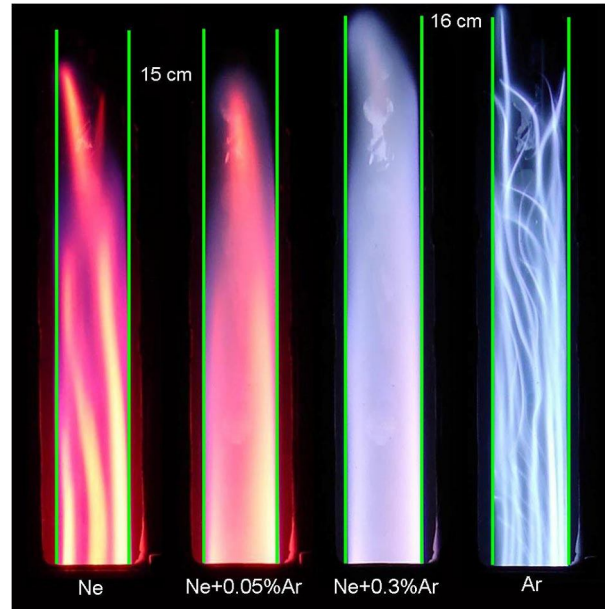


Figure 5. 2 : Photos of surface-wave tubular discharges at atmospheric pressure ( $R=10$  mm,  $f= 2450$  MHz, flow= $0.5$  slm), showing the transformation of a pure Ne filamentary discharge into a homogeneous argon discharge as  $0.3\%$  Ar has been added to it.

To scrutinize the radial expansion observed, we first look at the radial profile of the emitted light total intensity (330-800 nm); this is achieved by recording transversally to the tube axis, along plasma column cords, the emission light intensity with a photodiode and then performing Abel inversion on these data. The resulting radial profiles are displayed in figure 5.3, showing that the Ne axially-centered contracted discharge has expanded radially to the point of filling the whole cross section of the  $R=6$ mm tube upon addition to it of various rare gases with a lower ionization potential (Ar, Kr, Xe). The maximum radial expansion for a given carrier gas is, in fact, almost independent of the nature of the added rare gas as can be seen from the figure. Expansion of the plasma has also been obtained with Ar as the carrier gas when using Kr or Xe as the added gas. The maximum expansion of the discharge is then achieved for  $\text{Ar}+0.5\%\text{Kr}$  and  $\text{Ar}+0.07\%\text{Xe}$ .

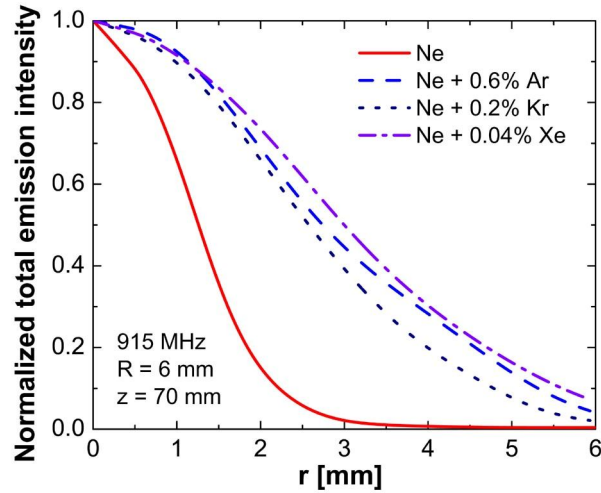


Figure 5. 3 : Experimental radial profiles of the emitted-light total intensity in a discharge of pure Ne, and when adding to it traces of either Ar, Kr or Xe ( $R = 6$  mm,  $f = 915$  MHz at a fixed axial position  $z = 70$  mm from the column end). The displayed percentages of the added rare gas correspond to maximum radial expansion of the plasma. The recorded intensities are normalized at unity.

To determine the respective spectral contribution of the emitted light from the main gas and the trace-added gas discharges, we used an échelle spectrograph to record the emission intensity of a Ne+0.3%Ar mixture (beginning of radial expansion) and of a Ne+0.6%Ar mixture (maximum radial expansion). The light was collected with a collimator directed, in a first case, along a diameter cord including the discharge axis and, in a second case, along a cord located 3 mm away from the diameter cord. The corresponding emission-intensity spectrum (580-840 nm) of the most intense Ne (red) and Ar (blue) lines, corrected for the spectral response of the spectrograph, are compared in figures 5.4 (a), (b) and (c). Along the diameter cord at 0.3% Ar (figure 5. 4 (a)), both Ne and Ar gases contribute to the observed emission while, with the same percentage of added Ar, at the discharge periphery only Ar is observed to emit (figure 5. 4 (b)). For percentages of added Ar larger than 0.6 % and along a diameter cord (Figure 5. 4 (c)), the Ne emission has vanished and only Ar lines are present over the cross section of the discharge tube. Therefore the optical emission of the fully expanded discharge is controlled by the added (minority) gas although the density of Ne atoms is more than two orders of magnitude

larger than that of Ar: excitation of the carrier gas atoms is clearly much less efficient than that of the minority gas atoms.

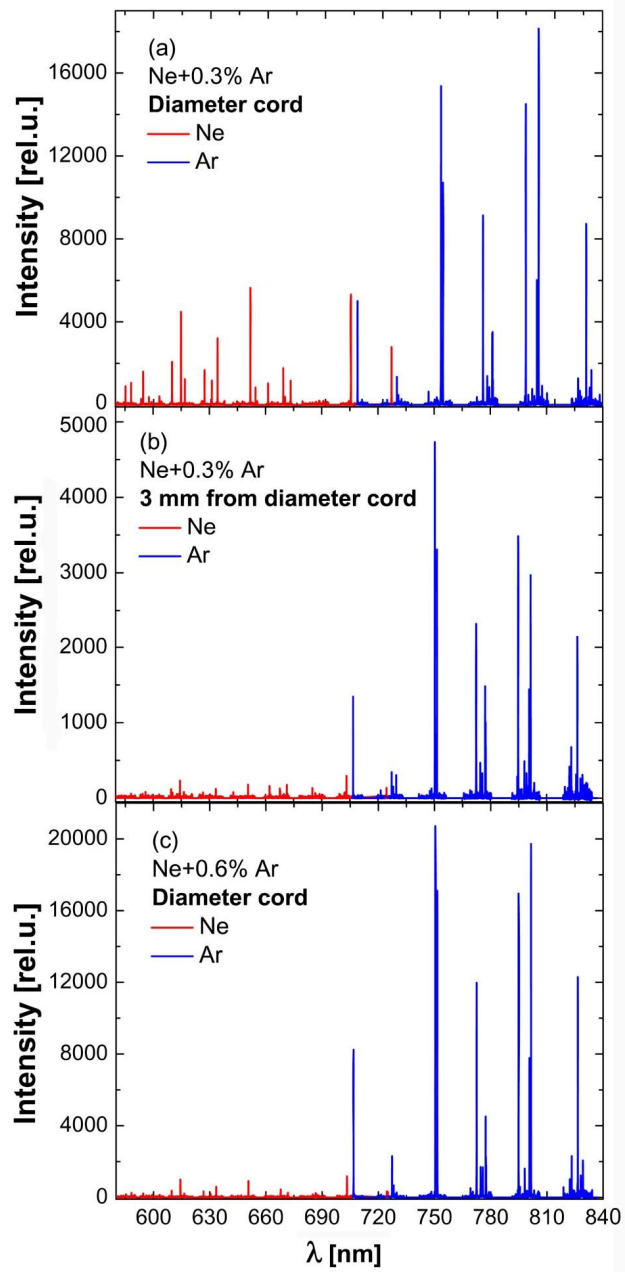
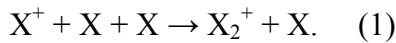


Figure 5. 4: Emission intensity between 580 and 840 nm, corrected for the spectral response of the spectrograph, from a Ne+0.3%Ar mixture (a) along the discharge-tube diameter cord, (b) along a cord located 3 mm away from it, and (c) from a Ne+0.6%Ar mixture along a diameter cord. The discharges are sustained at atmospheric pressure under a 0.5 slm flow, with  $R = 6$  mm,  $f = 915$  MHz and  $z = 110$  mm (position from column end).



### 5.3 Kinetics of the expanded discharge and calculation results

In rare-gas contracted plasmas, molecular ions control the discharge kinetics: molecular ions (and electrons) are lost through dissociative recombination, actually yielding metastable-state neutral atoms. Creation of the charged particles is based on these metastable-state neutral atoms colliding with electrons to provide, stepwise, atomic ions, these being converted afterwards into molecular ions [5, 7] according to:

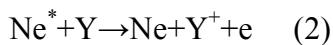


Our essential statement about the expanded discharge kinetics is that the molecular ions of both the carrier gas and the added gas cease controlling the charged-particle loss and creation mechanisms (in contrast to the contracted discharge case [5,7]): their concentration is too low as we will show further on. Instead, the charged-particle creation of the expanded discharges is governed by Penning ionization and step ionization of the added gas atoms through states initially excited from the ground level. Losses are controlled by ambipolar diffusion of the trace-added gas atomic ions (designated as  $Y^+$ ) and not by volume (dissociative) recombination. Going from a volume recombination regime to a diffusion one causes radial expansion of the plasma.

#### Minority-gas atomic ion formation

Concerning the creation of the charged particles of the added gas, it depends on whether Ne or Ar is considered as the carrier gas:

**a) Ne as the carrier gas:** the  $Y^+$  atomic ions (and electrons) stem in a single-step process from a Penning ionization reaction of Y atoms in the ground state with metastable-state atoms of the carrier gas:



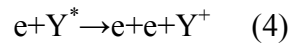
where  $Ne^*$  indicates a metastable-state Ne atom [14];

**b) Ar as the carrier gas:** the  $Y^+$  ions are then created in a two-step process:

i) excitation of the added gas atom in the ground state (Y is Kr or Xe) through collisions with Ar metastable-state atoms, namely



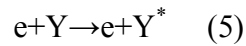
ii) ionization of the  $Y^*$  metastable-state atoms through electron collision (step ionization), namely



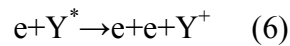
In both (a) and (b) cases, ionization of the minority atoms implies collisions with the metastable-state atoms of the carrier gas. Quenching this metastable-state atoms hinders the ionization process of the carrier gas: in atmospheric-pressure pure rare-gas plasmas, step ionization through metastable-state atoms is the most important route for atomic ion production.

Two other collisional processes generating minority-gas atomic ions are worth mentioning:

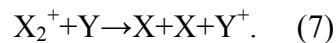
i) a two-step process involving the metastable-state atom  $Y^*$  populated by electron collision on the Y atom ground-state (and not by dissociative recombination:  $Y_2^+ + e \rightarrow Y^* + Y$ ), namely



followed by



ii) Charge transfer from the  $X_2^+$  molecular ions of the carrier gas (Ne or Ar) to the added-gas neutrals [15,16], namely



## Molecular ion formation

Under expanded discharge conditions, the carrier and added gas molecular ions are not controlling the discharge kinetics because their density is very low. Recall that molecular ions are formed through a 3-body reaction (1). In the case of the carrier gas, this reaction is no longer efficient because the density of its atomic ions, essential for creating molecular ions, has decreased significantly (due to quenching of the  $X^*$  metastable-state atoms); as for the added gas, the atomic-ion conversion into molecular ions is also inefficient because there are too little Y neutral atoms.

### 5. 4 Ion density calculations (global model)

The preceding explanations are supported by a global (zero-D) calculation of the atomic and molecular ion concentrations reported below for Ne as the carrier gas and Ar as the added gas, as an example. The kinetics considered for the charged particles is that developed in [7], with further inclusion of Ar Penning ionization (2) and charge transfer from  $\text{Ne}_2^+$  to  $\text{Ar}^+$  (7). The ion densities are obtained by solving a set of balance equations for  $\text{Ne}^+$ ,  $\text{Ne}_2^+$  and  $\text{Ar}^+$  together with the charge neutrality relation. The input parameters of the model are the electron density  $n_e$  and gas temperature  $T_g$  taken from experiments (through  $H_\beta$  Stark broadening and  $\text{N}_2^+$  ro-vibrational Boltzmann plot respectively) at the discharge axis, and electron temperature  $T_e$  calculated using the two-temperature Saha equation. Figure 5.5 presents the calculated ion densities as functions of the added Ar percentage when varied from 0 to 1%: experiments show that, over this interval,  $n_e$  and  $T_g$  can be considered constant at the discharge axis ( $n_e = 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  and  $T_g = 2300 \text{ K}$  at  $f = 915 \text{ MHz}$ ,  $R = 6 \text{ mm}$ ,  $z = 110 \text{ mm}$ ). It turns out that, as Ar is added to Ne,  $\text{Ar}^+$  rapidly becomes the dominant ion: the concentration of  $\text{Ne}^+$  and  $\text{Ne}_2^+$  decrease by more than three orders of magnitude while that of  $\text{Ar}_2^+$  increases but nonetheless remains very low compared to that of  $\text{Ar}^+$ . In a pure Ne or Ar contracted discharge, the density of molecular ions can be up to 100 times lower than that of atomic ions and still control the discharge kinetics, because of the high coefficient rate of the dissociative recombination. In the Ne/Ar expanded discharge ( $0.3 < \% \text{Ar} < 1$ ), the  $\text{Ne}_2^+$  and  $\text{Ar}_2^+$  molecular ion concentrations are

much lower than in a pure rare gas, at least 4 orders of magnitude lower than that of  $\text{Ar}^+$ , i.e. much too low for molecular ions to control the discharge charged-particle kinetics.

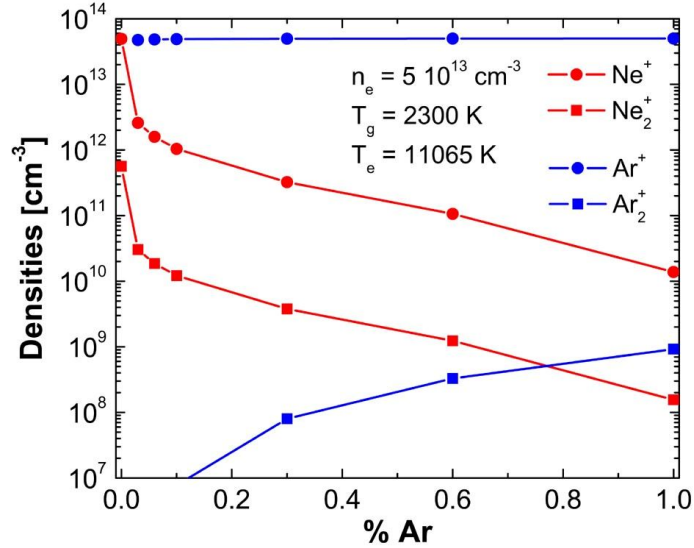


Figure 5. 5:  $\text{Ne}^+$ ,  $\text{Ne}_2^+$ ,  $\text{Ar}^+$  and  $\text{Ar}_2^+$  concentrations calculated for a Ne/Ar mixture discharge at atmospheric pressure. The values of  $n_e$  and  $T_g$  are those obtained experimentally at the discharge axis of the Ne/Ar mixture (over the 0-1%Ar range) with  $f = 915 \text{ MHz}$ ,  $R = 6 \text{ mm}$  and  $z = 110 \text{ mm}$ .

Representing each process by its reaction rate, we are able to determine their relative contribution to the creation and loss of charged particles. Figure 5.6 compares reaction rates of charged-particle losses by molecular-ion dissociative recombination ( $\Gamma_{\text{dis}}$ ), atomic-ion three-body recombination ( $\Gamma_{\text{3br}}$ ) and atomic-ion ambipolar diffusion ( $\Gamma_{\text{diff}}$ ). The diffusion of molecular ions has been neglected due to their too low concentration. In the case of maximum expansion (Ne+0.6%Ar), the reaction rate of  $\text{Ar}^+$  ambipolar diffusion is more than two orders of magnitude higher than the reaction rates of dissociative and three-body recombinations, showing that the loss of charged particles is controlled by (ambipolar) diffusion. As a result, the charged particles can diffuse up to the discharge-tube wall causing the radial expansion of the plasma. The lower reaction-rate values of the dissociative recombination and three-body recombination are due to the low concentration of molecular ions and to the low value of the three-body reaction coefficient, respectively.

Note that the rate for diffusion in pure Ne is an order of magnitude lower than that of dissociative recombination.

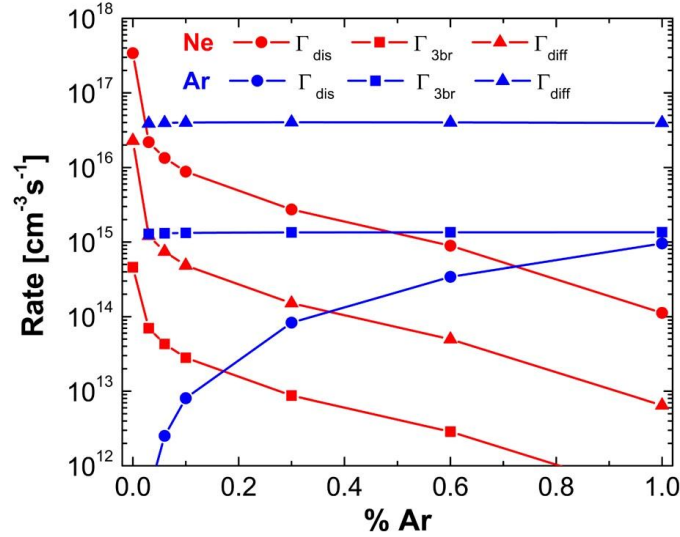


Figure 5. 6: Ambipolar diffusion and recombination reaction rates in a Ne/Ar mixture at atmospheric pressure: dissociative recombination of molecular ions,  $\Gamma_{\text{dis}}$ , three-body recombination of atomic ions,  $\Gamma_{\text{3br}}$  and ambipolar diffusion,  $\Gamma_{\text{diff}}$ .

## 5.5 Conclusion

We have shown experimentally, to our knowledge for the first time, that it is possible to turn a radially contracted tubular rare-gas discharge at atmospheric pressure into a fully expanded one by adding to it another rare gas having a lower ionization potential. The required percentage of the minority gas is always below 1% and its exact value for maximum expansion is specific to the added rare gas used; above such a percentage, the discharge starts contracting again. Under these conditions, the expanded plasma, spectrally speaking, is no longer that of the carrier gas but of the added minority gas.

A zero-D model has enabled us to confirm that the discharge expands because the charged-particle losses are governed by atomic-ion diffusion of the added minority gas. This fact, in turn, supports the essential role played by the volume (dissociative) recombination of the molecular ions in causing discharge contraction.

## **Acknowledgments**

ECM acknowledges a fellowship from the Spanish Ministerio de Asuntos Exteriores y Cooperación (MAEC-AECI 2007-09). This work was financed by the Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et Génie of Canada.

## References

- [1] Petrov G. M. and Ferreira C. M., Numerical modeling of the constriction of the dc positive column in rare gases, *Phys. Rev. E* **59**, 3571 (1999).
- [2] Golubovskii Yu. B., Lange H., Maiorov V. A., Porokhova I. A. and Sushkov V. P., On the decay of metastable and resonance Xe atoms in the afterglow of a constricted discharge, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, 694 (2003).
- [3] Kenty C, Volume Recombination, Constriction, and Volt-Ampere Characteristics of the Positive Column, *Phys. Rev.* **126**, 1235 (1962).
- [4] Bychkov V. L. and Eletsii A. V., Contraction of an inert gas discharge, *Sov. J. Plasma Phys.* **4**, 528-531 (1978).
- [5] Moisan M and Pelletier J, *Physique des plasmas collisionnels: Application aux décharges haute fréquence*, sec. 4.4.3 (EDP Sciences, Les Ulis, France 2006).
- [6] Kabouzi Y, Calzada M D, Moisan M, Tran K C and Trassy C, Radial contraction of microwave-sustained plasma columns at atmospheric pressure, *J. Appl. Phys.* **91**, 1008 (2002).
- [7] Castaños-Martínez E, Kabouzi Y, Makasheva K and Moisan M, Modeling of microwave-sustained plasmas at atmospheric pressure with application to discharge contraction, *Phys. Rev. E* **70**, 066405 (2004).
- [8] van der Mullen J. J. A. M., van de Sande M. J., Vries N. de, Brooks B., Iordanova E., Gamero A., Torres J. and Sola A., Single-shot Thomson scattering on argon plasmas created by the Microwave Plasma Torch; evidence for a new plasma class, *Spectrochimica Acta Part B*, **62**, 1135-1146 (2007).
- [9] Lister G. G., Lawler J. E., Lapatovich W. P. and Godyak V. A., The physics of discharge lamps, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 541-598 (2004).
- [10] Djermanova, N, Grozev, D, Kirov, K, Makasheva, K, Shivarova, A and Tsvetkov Ts, Self-organization of surface wave sustained discharges in the pressure range from 10 to 200 Torr, *J. Appl. Phys.* **86**, 738-745 (1999).
- [11] Lishev St, Shivarova A and Tarnev Kh, Spatial distribution of the wave field of the surface modes sustaining filamentary discharges, *J. Appl. Phys.* **103**, 013304 (2008).

- [12] Castaños-Martínez E and Moisan M, Obtaining non-contracted and non-filamented noble-gas tubular discharges at atmospheric pressure, ESCAMPIG 2008, Granada, Spain.
- [13] Moisan M, Pantel R and Hubert J, Propagation of a surface wave sustaining a plasma column at atmospheric pressure, *Contrib. Plasma Phys.* **30**, 293 (1990).
- [14] Neynaber R H and Tang S Y, Chemi-ionization in collisions of metastable neon with xenon, *J. Chem. Phys.* **70**, 4272 (1979).
- [15] Collins C B and Lee F W, *J. Chem. Phys.*, Measurement of the rate coefficients for the bimolecular and termolecular ion–molecule reactions of  $\text{Ar}_2^+$  with selected atomic and molecular species, **71**, 184 (1979).
- [16] Collins C B and Lee F W, *J. Chem. Phys.*, Measurement of the rate coefficients for the bimolecular and termolecular ion-molecule reactions of  $\text{Ne}_2^+$  with selected atomic and molecular species, **72**, 5381 (1980).



## 5.6 Modélisation 0-D d'un mélange Ne/Ar

La publication qui précède ayant été effectuée dans le cadre d'une Lettre (Fast Track), des éléments importants aussi bien expérimentaux que de modélisation n'avaient pu y trouver place. Dans ce qui suit, nous décrivons notamment le modèle 0-D (global) que nous avons élaboré pour une décharge créée dans un mélange Ne/Ar (trace). Ce modèle nous a permis obtenir les densités des ions atomiques et moléculaires du néon et de l'argon ( $\text{Ne}^+$ ,  $\text{Ne}_2^+$ ,  $\text{Ar}^+$  et  $\text{Ar}_2^+$ ) pour une  $T_g$ ,  $T_e$  et  $n_e$  données (paramètres d'entrée). Par ailleurs, nous avons indiqué dans l'article que  $T_g$  et  $n_e$  peuvent être considérées constantes lorsque la décharge se décontracte. Dans la dernière partie de cette section, nous présentons les mesures qui justifient cette approximation.

### 5.6.1 Diagramme d'énergie du modèle et équations de bilan des particules chargées et des espèces excitées

Le diagramme d'énergie et la liste des réactions considérées dans le modèle sont présentés respectivement à la figure 5.7 et dans le tableau 5.2. Les coefficients de réaction du néon et de l'argon ont fait l'objet des tableaux 3.2 et 3.3 du chapitre 3. Les coefficients d'ionisation Penning ( $k_{IP}$ ) et de transfert de charge ( $k_{TC}$ ) dans le mélange Ne/Ar apparaissent dans le tableau 5.2. Par contre, pour simplifier, nous ne tenons pas compte des niveaux de la configuration p, par ailleurs pris en compte dans les chapitres 4 et 7.

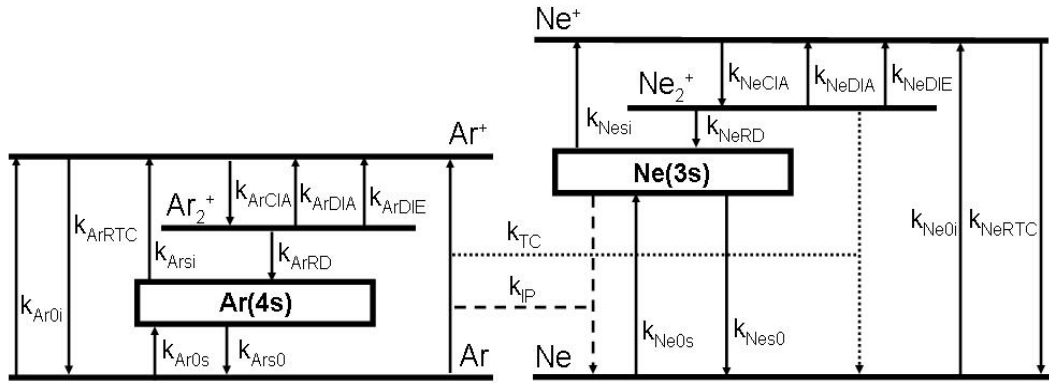


Figure 5. 7: Représentation schématique du diagramme d'énergie d'un mélange néon-argon avec les processus collisionnels élémentaires considérés dans le modèle et désignés par leurs coefficients de réaction. Les états d'énergie des configurations s sont traités en bloc.

$k_{Ne0i}; k_{Ar0i} : e + X \rightarrow e + e + X^+$	$k_{NeCIA}; k_{ArCIA} : X^+ + X + X \rightarrow X_2^+ + X$
$k_{NeRTC}; k_{ArRTC} : e + e + X^+ \rightarrow e + X$	$k_{NeDIA}; k_{ArDIA} : X_2^+ + X \rightarrow X^+ + X + X$
$k_{Ne0s}; k_{Ar0s} : e + X \rightarrow e + X(s)$	$k_{NeDIE}; k_{ArDIE} : X_2^+ + e \rightarrow X^+ + X + e$
$k_{Nes0}; k_{Ars0} : e + X(s) \rightarrow e + X$	$k_{NeRD}; k_{ArRD} : X_2^+ + e \rightarrow X(s) + X$
$k_{Nesi}; k_{Arsi} : e + X(s) \rightarrow e + e + X^+$	
$k_{IP} : Ne(3s) + Ar \rightarrow Ne + Ar^+ + e$	$1.1 \cdot 10^{-11} T_g^{0.45}$
$k_{TC} : Ne_2^+ + Ar \rightarrow Ar^+ + Ne + Ne$	$6.7 \cdot 10^{-10}$

Tableau 5.2 : Processus collisionnels inclus dans le modèle. Le symbole X réfère au néon ou à l'argon. Les unités de  $k_{IP}$  et  $k_{TC}$  sont  $[cm^3 s^{-1}]$  et  $T_g$  est en kelvin.

Pour obtenir les densités des ions atomiques et moléculaires d'une décharge créée dans un mélange Ne/Ar, nous utilisons les équations de bilan à l'état stationnaire de  $Ne^+$ ,  $Ne_2^+$ ,  $Ar^+$ ,  $Ne(3s)$  et  $Ar(4s)$  et l'équation de neutralité de charge :

Équation de bilan des ions atomiques de néon ( $\text{Ne}^+$ )

$$-\frac{D_{\text{Ne}^+}}{\Lambda^2} + k_{\text{Ne}0i} \text{Ne} n_e + k_{\text{Nesi}} \text{Ne}(3s) n_e + k_{\text{NeDIA}} \text{Ne}_2^+ \text{Ne} + k_{\text{NeDIE}} \text{Ne}_2^+ n_e - k_{\text{NeCIA}} \text{Ne}^+ \text{Ne} \text{Ne} - k_{\text{NeRTC}} \text{Ne}^+ n_e n_e = 0$$

Équation 5. 1

Équation de bilan des ions moléculaires de néon ( $\text{Ne}_2^+$ )

$$k_{\text{NeCIA}} \text{Ne}^+ \text{Ne} \text{Ne} - k_{\text{NeDIA}} \text{Ne}_2^+ \text{Ne} - k_{\text{NeDIE}} \text{Ne}_2^+ n_e - k_{\text{NeRD}} \text{Ne}_2^+ n_e - k_{\text{TC}} \text{Ne}_2^+ \text{Ar} = 0$$

Équation 5. 2

Équation de bilan des états excités du néon  $3p^5 3s$  ( $\text{Ne}(3s)$ )

$$k_{\text{Ne}0s} \text{Ne} n_e + k_{\text{NeRD}} \text{Ne}_2^+ n_e - k_{\text{Nes}0} \text{Ne}(3s) n_e - k_{\text{Nesi}} \text{Ne}(3s) n_e - k_{\text{IP}} \text{Ne}(3s) \text{Ar} = 0$$

Équation 5. 3

Équation de bilan des ions atomiques de l'argon ( $\text{Ar}^+$ )

$$-\frac{D_{\text{Ar}^+}}{\Lambda^2} + k_{\text{Ar}0i} \text{Ar} n_e + k_{\text{Ar}si} \text{Ar}(4s) n_e + k_{\text{ArDIA}} \text{Ar}_2^+ \text{Ar} + k_{\text{ArDIE}} \text{Ar}_2^+ n_e + k_{\text{IP}} \text{Ne}(3s) \text{Ar} + k_{\text{TC}} \text{Ne}_2^+ \text{Ar} - k_{\text{ArCIA}} \text{Ar}^+ \text{Ar} \text{Ar} - k_{\text{ArRTC}} \text{Ar}^+ n_e n_e = 0$$

Équation 5. 4

Équation de bilan des états excités de l'argon  $4p^5 4s$  ( $\text{Ar}(4s)$ )

$$k_{\text{Ar}0s} \text{Ar} n_e + k_{\text{ArRD}} \text{Ar}_2^+ n_e - k_{\text{Ar}s0} \text{Ar}(4s) n_e - k_{\text{Ar}si} \text{Ar}(4s) n_e = 0$$

Équation 5. 5

### Équation de neutralité de charge

$$n_e = Ne^+ + Ne_2^+ + Ar^+ + Ar_2^+ \quad \text{Équation 5. 6}$$

Les pertes par diffusion des ions atomiques sont prises en compte dans le modèle en utilisant l'approximation :

$$D_{X^+} \nabla^2 X^+ \approx - \frac{D_{X^+} X^+}{\Lambda^2} \quad \text{Équation 5. 7}$$

où  $D_{X^+}$  et  $X^+$  sont, respectivement, le coefficient de diffusion et la densité de l'ion atomique ( $Ne^+$  ou  $Ar^+$ ), et  $\Lambda$  représente la longueur de diffusion estimée suivant  $\Lambda = R_p / 2.4$  ( $R_p$  = rayon du plasma). Les pertes par diffusion des ions moléculaires et des états excités ont été négligées parce que leur densité est plus faible que celle des ions atomiques. Les coefficients de diffusion de  $Ne^+$  et  $Ar^+$  sont calculés selon les expressions :

$$D_{Ne^+} = \frac{T_g}{300} \mu_{Ne^+/Ne} T_e \quad \text{Équation 5. 8}$$

$$D_{Ar^+} = \frac{T_g}{300} \mu_{Ar^+/NeAr} T_e \quad \text{Équation 5. 9}$$

où  $\mu_{Ne^+/Ne}$  représente la mobilité réduite des ions atomiques de néon dans le néon pure et  $\mu_{Ar^+/NeAr}$  la mobilité réduite des ions atomiques d'argon dans un mélange Ne/Ar. Cette dernière a été obtenue à partir de la loi de Blanc :

$$\mu_{Ar^+/NeAr} = \frac{\mu_{Ar^+/Ar} \mu_{Ar^+/Ne}}{X \mu_{Ar^+/Ne} + (1-X) \mu_{Ar^+/Ar}} \quad \text{Équation 5. 10}$$

$X$  : fraction d'argon ajouté au néon

$(1-X)$  : fraction de Ne

$\mu_{Ar^+/Ar}^+$  : mobilité des ions atomiques d'Ar dans l'Ar pur

$\mu_{Ar^+/Ne}^+$  : mobilité des ions atomiques d'Ar dans le Ne pur

La figure 5.8 montre la variation de la mobilité  $\mu_{Ar^+/NeAr}$  en fonction du pourcentage d'argon ajouté au néon. Nous observons qu'au fur et à mesure que la concentration d'Ar augmente la mobilité réduite  $\mu_{Ar^+/NeAr}$  diminue passant de  $\mu_{Ar^+/Ne}$  à  $\mu_{Ar^+/Ar}$ .

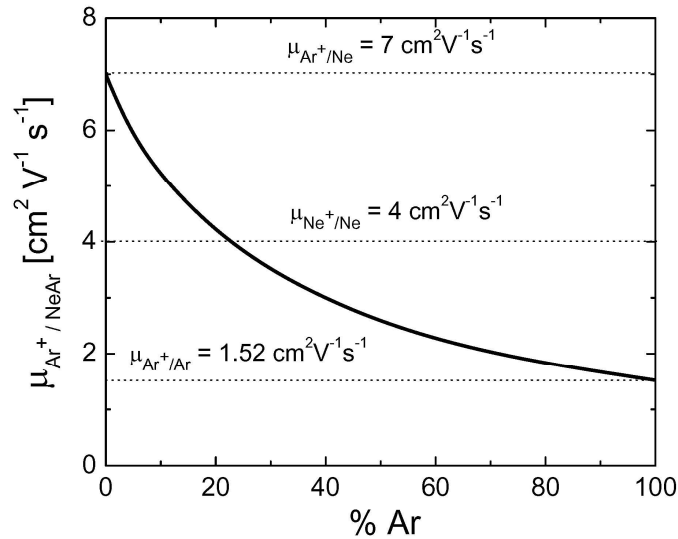


Figure 5. 8 : Variation de la mobilité réduite des ions atomiques d'argon  $\mu_{Ar^+/NeAr}$  dans un mélange Ne/Ar en fonction du pourcentage d'argon ajouté au néon. Les droites en pointillé indiquent la valeur de la mobilité des ions atomiques d'Ar dans le Ne pur  $\mu_{Ar^+/Ne}$ , la mobilité des ions atomiques de Ne dans le Ne pur  $\mu_{Ne^+/Ne}$  et la mobilité des ions atomiques d'Ar dans l'Ar pur  $\mu_{Ar^+/Ar}$ .

La concentration des neutres de Ne et Ar a été calculée à partir de la loi de Dalton :

$$Ne = \% Ne \times \frac{p}{k_B T_g} - Ne^+ - Ne_2^+ - \frac{T_e}{T_g} (Ne^+ + Ne_2^+) \quad \text{Équation 5. 11}$$

$$Ar = \% Ar \times \frac{p}{k_B T_g} - Ar^+ - Ar_2^+ - \frac{T_e}{T_g} (Ar^+ + Ar_2^+) \quad \text{Équation 5. 12}$$

où % Ne: pourcentage de Ne, % Ar: pourcentage d'Ar

p : pression atmosphérique

$k_B$  : constante de Boltzmann.

Dans une modélisation à zéro dimension le plasma est supposé uniforme et infini dans l'espace et en conséquence on ne peut appliquer des conditions frontières.

### 5.6.2 Paramètres d'entrée du modèle

Les paramètres d'entrée du modèle sont la densité électronique et les températures du gaz et des électrons. Les valeurs de  $n_e$  et  $T_g$  sont celles obtenues expérimentalement à partir de l'élargissement Stark de la raie  $H_\beta$  et du diagramme de Boltzmann du spectre ro-vibrationnel de  $N_2^+$  (voir chapitre 2). Quant à la température électronique, elle a été estimée à partir de l'équation de Saha à deux températures :

$$n_e \left( \frac{n_e}{N_{Ne}} \right)^{T_g/T_e} = 2 \frac{Z_{Ne^+}}{Z_{Ne}} \left( \frac{2 \pi m_e k_B T_e}{h} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_I - \Delta E_I}{k_B T_e}} \quad \text{Équation 5. 13}$$

où  $Z_{Ne}$  et  $Z_{Ne^+}$  sont, respectivement, les fonctions de partition des atomes neutres et des ions atomiques du néon,  $h$  est la constante de Planck et  $E_I$  le potentiel d'ionisation. Le terme  $\Delta E_I$ , qui tient compte de l'abaissement du potentiel d'ionisation dans un plasma, est donné par :

$$\Delta E_I = \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 \lambda_D} \quad \text{Équation 5. 14}$$

où  $\lambda_D$  est la longueur de Debye et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide.

La figure 5.9 montre les valeurs de  $n_e$  mesurées suivant une corde qui passe par le diamètre d'une décharge Ne/Ar lorsque le pourcentage d'argon ajouté au néon varie de (a) 0 à 100 % et (b) de 0 à 2%. Ces mesures sont essentiellement représentatives de la valeur de la densité électronique sur l'axe de la décharge. Sur la figure 5.9 (a), nous observons qu'au fur et à mesure que le pourcentage du gaz adjuvant augmente la valeur de  $n_e$  devient plus importante. Cependant, dans l'intervalle 0-1% Ar, la variation de  $n_e$  est très faible comme nous pouvons le constater d'après la figure 5.9 (b). Ceci nous a amené à considérer

ce paramètre comme étant constant ( $n_e \sim 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ) dans l'intervalle 0-1% Ar pour effectuer les calculs de la section 5.4.

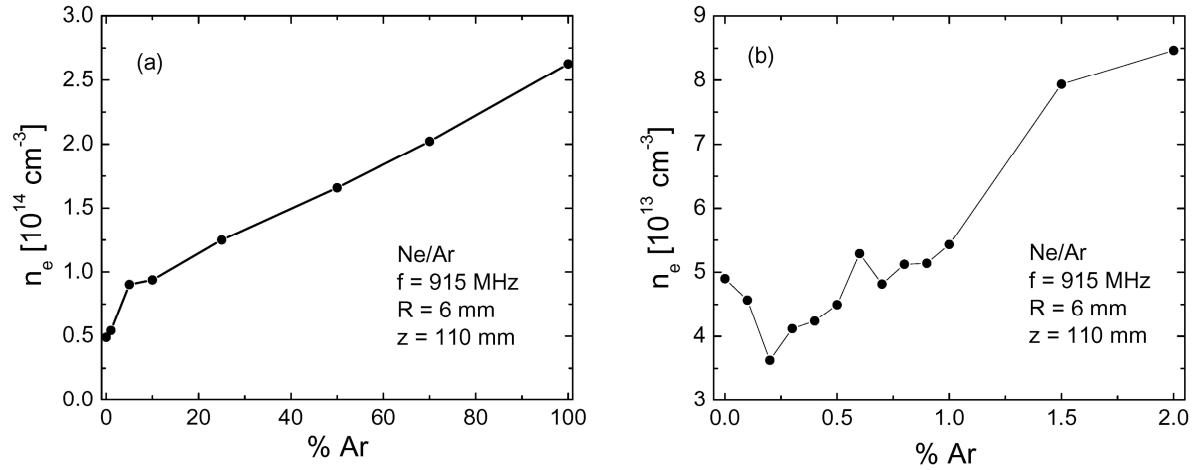


Figure 5. 9: Variation de la densité électronique mesurée suivant une corde passant par le diamètre d'une décharge Ne/Ar lorsque le pourcentage d'argon ajouté au néon varie de (a) 0 à 100 % et (b) de 0 à 2%. Les mesures ont été réalisées à une position axiale fixe  $z = 110 \text{ mm}$  à une fréquence de 915 MHz et pour un tube de rayon interne 6 mm.

Comme la densité électronique, la température du gaz a été considérée constante ( $T_g \sim 2300 \text{ K}$ ) lorsque la quantité d'argon ajouté au néon est inférieure à 1 %. Pour arriver à cette conclusion, nous nous sommes fondé sur la figure 5.10 qui présente l'évolution de la température du gaz en fonction du pourcentage d'argon ajouté pour les mêmes conditions que pour la figure 5.9 (a). Nous observons que pour des faibles valeurs d'argon ajouté au néon la température du gaz est effectivement presque constante. Cette hypothèse est renforcée par la figure 5.11 qui montre que la distribution radiale de la température du gaz est la même dans une décharge de néon pur et dans un mélange Ne + 0.3 % Ar.

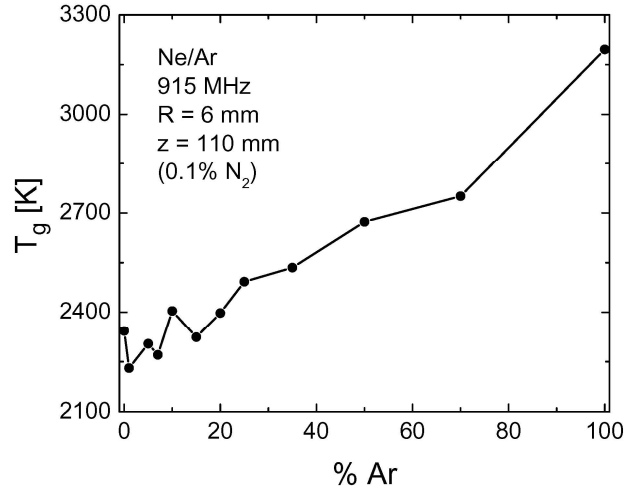


Figure 5. 10: Évolution de la température du gaz dans une décharge Ne/Ar lorsque le pourcentage d'argon ajouté au néon varie de 0 à 100 %, à une fréquence de 915 MHz, pour un tube de rayon interne 6 mm et à une position axiale fixe  $z = 110$  mm. La température du gaz a été mesurée suivant une corde qui passe par le diamètre de la décharge à partir des spectres ro-vibrationnels de  $N_2^+$ .

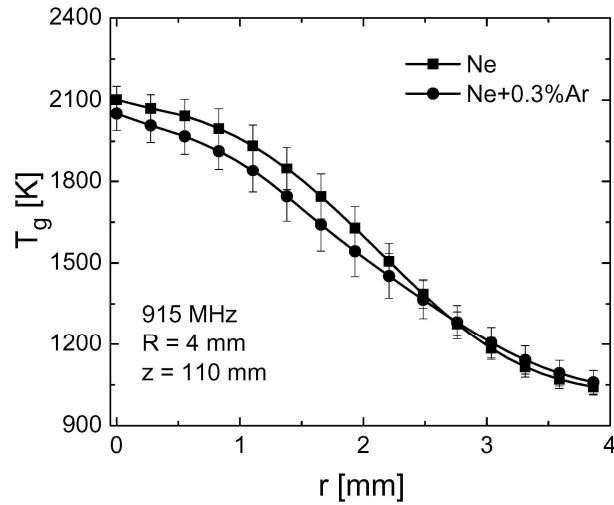


Figure 5. 11: Distribution radiale de la température du gaz mesurée à partir des spectres ro-vibrationnels du radical OH dans une décharge créée dans du néon pur et dans un mélange Ne+0.3%Ar, à une fréquence de 915 MHz, pour rayon interne du tube à décharge de 4 mm et à une position axiale fixe  $z = 110$  mm.



## 5.7 Conclusion du chapitre

Au cours de ce chapitre, nous avons montré qu'il est possible de décontracter ou de défilamenter une décharge de gaz rare en lui ajoutant des traces d'un autre gaz rare de plus faible potentiel d'ionisation. L'obtention d'une décharge décontractée ou défilamentée impose des conditions opératoires finement ajustées, caractérisées par un pourcentage de gaz adjuvant bien précis (inférieur à 1%). Pour étudier le phénomène de décontraction, nous avons conduit une étude expérimentale par spectroscopie optique d'émission et développé une modélisation numérique.

Nous avons considéré le cas d'une décharge de néon à laquelle a été ajouté progressivement de l'argon. Nous avons enregistré les spectres d'émission sur l'axe et en périphérie du plasma et déterminé la densité électronique (élargissement Stark de la raie  $H_\beta$ ) et la température du gaz (spectre ro-vibrationnels de  $N_2^+$ ) en fonction du pourcentage d'argon ajouté à la décharge de néon. Ces mesures nous ont permis de montrer que :

- 1) lorsque l'ajout progressif du gaz adjuvant fait débiter le processus d'expansion, son émission spectrale commence à se manifester dans la décharge. Au fur et à mesure que la concentration du gaz adjuvant continue d'augmenter, l'émission du gaz porteur perd en intensité. Une fois la décharge complètement décontractée ou défilamentée, l'émission spectrale provient du seul gaz adjuvant;
- 2) la densité électronique sur l'axe de la décharge et la distribution radiale de la température du gaz demeurent approximativement constantes sur la plage de concentration du gaz adjuvant entourant le processus d'expansion du plasma. Au-delà de cette plage, lorsque la décharge commence à se contracter à nouveau, ces deux paramètres augmentent.

Par ailleurs, nous avons développé un modèle numérique pour ce même mélange Ne/Ar en vue d'identifier les processus cinétiques dominants cette expansion radiale. Ce modèle nous a permis de conclure que l'expansion est due au fait que les pertes des particules chargées ont lieu par diffusion des ions atomiques du gaz adjuvant ( $Ar^+$ ) et non par recombinaison en volume. Le modèle a aussi mis en évidence l'importance des états

métastables dans cette cinétique. Dans le chapitre suivant, nous présentons la méthode de mesure des états métastables et résonants à la pression atmosphérique que nous avons mise au point.

## **Chapitre 6: Absorption spectroscopy measurements of resonant and metastable atom densities in atmospheric-pressure discharges using a low-pressure lamp as a spectral-line source and comparison with a collisional-radiative model**

(Article publié dans : Spectrochimica Acta Part B **65** 199-209 (2010)).

### **Mise en contexte**

Dans les chapitres 4 et 5 qui précèdent, nous avons montré que les états métastables jouent un rôle essentiel dans la cinétique des décharges entretenues à la pression atmosphérique. Ainsi, dans le cas des décharges contractées (chapitre 4), l'ionisation a lieu en utilisant ces états comme relais et, dans le cas des décharges décontractées (chapitre 5), c'est la désexcitation de ces états métastables par collisions avec le gaz adjuvant qui s'avère responsable du changement complet observé dans la cinétique de la décharge.

La détermination de la densité des états métastables et résonnants à la pression atmosphérique se fait le plus souvent par absorption optique en utilisant une diode laser comme source d'émission. Dans notre laboratoire, ne disposant pas de cet équipement, nous avons été amenés à recourir à une méthode également fondée sur l'absorption optique, mais à partir d'une lampe spectrale. Une telle méthode existe depuis longtemps et est bien connue, mais n'est applicable qu'à des plasmas entretenus à des pressions inférieures à 10 Torr. Nos travaux sur ce sujet ont fait l'objet de la publication qui suit maintenant.

**Absorption spectroscopy measurements of resonant and metastable atom densities in atmospheric-pressure discharges using a low-pressure lamp as a spectral-line source and comparison with a collisional-radiative model**

E. Castaños-Martínez

Groupe de physique des plasmas, Université de Montréal,

Montréal H3C 3J7, Québec, Canada

M. Moisan

Groupe de physique des plasmas, Université de Montréal,

Montréal H3C 3J7, Québec, Canada

Publié dans : Spectrochimica Acta Part B **65** 199-209 (2010)

## Abstract

The well-known absorption method for measuring metastable and resonant atom densities in reduced-pressure discharges using a low-pressure lamp as a spectral-line source is extended to plasmas sustained at atmospheric pressure where the line profiles are of the Voigt type rather than Gaussian. This technique is further applied to determine the axial distribution of metastable and resonant atom densities in a tubular argon surface-wave (microwave) discharge. At atmospheric pressure, the discharge is radially contracted and determination of the absorption length through lateral probing of the tube becomes a critical issue. Good agreement of the metastable and resonant atom densities calculated from a collisional-radiative model with the measured values supports the validity of the method developed. The model underlines the influence of the molecular ion kinetics on the Ar I 4s level population and reveals an efficient 3-step ionization process involving the 4s and 4p levels for atomic ion formation.

## 6.1. Introduction

The kinetics of rare-gas plasmas sustained at gas pressures higher than approximately 1 kPa is considerably dependent upon the presence of metastable and resonant state-atoms [1-6]. For instance, metastable-state atoms, with their high excitation-energy levels and population density, provide an efficient intermediate state for two-step ionization of neutrals through electron collisions ( $X+e\rightarrow X^m+e$ ;  $X^m+e\rightarrow X^++e+e$  where  $X^m$  designates atoms in a metastable-state). Metastable atoms also play a key role in the creation of molecular ions at high pressures: these ions are involved in the contraction and filamentation phenomena, such effects disappearing when the metastable-state atoms are quenched by trace-added gases with a lower ionization potential than that of the carrier gas [4].

The density of metastable and resonant atoms can be determined in various ways: self-absorption [7-11] and absorption using the emission from a tunable diode laser [12-18] or the line from a spectral lamp [2, 19-27]. Utilizing lasers to determine the density of metastable and resonant atoms is advantageous, as it does not depend on the absorption-line spectral profile. This fact simplifies the numerical processing of the experimental data. Experimental implementation of the spectral-lamp absorption method is easier and less expensive than the diode laser technique, but it depends on the spectral profile of the absorption line, which turns from Gaussian at low enough gas pressure to the Voigt type at atmospheric pressure. At low pressures, the absorption method employing a spectral lamp is well documented and extensively used [2, 19-27]. The current work extends this method to higher-pressure plasmas ( $> 1$  kPa), including those at atmospheric pressure. This situation introduces important changes in the numerical processing of the measurement data. In particular, calculating the appropriate global absorption curves and density of metastable and resonant-state atoms requires considering an additional parameter often known as the  $a$ -coefficient (ratio between the Lorentzian and Doppler half-widths of the plasma spectral line). We shall designate it as the  $\beta$ -coefficient to avoid reading confusion with the  $\alpha$ -coefficient (see below for definition).

The absorption method extended herein to high-pressure plasmas is applied to measure the metastable and resonant atom densities in an Ar surface-wave (microwave) tubular discharge at atmospheric pressure as a function of axial position. The density values determined experimentally by this method are compared to those numerically calculated through a global model, showing good agreement.

The article is organized as follows. Section 2 recalls the spectral-lamp absorption method at low pressures and the processing of the corresponding experimental data, and then develops this technique to higher pressures. Section 3 describes the experimental arrangement. Section 4 displays the experimental results obtained at atmospheric pressure. Section 5 outlines the global model used to calculate the metastable and resonant atom densities, which are then compared with experimental values. Section 6 contains the discussion and a conclusion.

## 6. 2. Analytical description of the absorption method using a spectral-line source for the determination of metastable-state and resonant energy level densities

### 6.2.1. Absorption coefficient $k_\nu$ of a line

When parallel light from a spectral lamp or from a laser with intensity  $I_{0\nu}$  is sent through a plasma, upon crossing an absorbing layer of thickness  $x$ , the transmitted light intensity at frequency  $\nu$ ,  $I_{\nu}$ , is given by the expression :

$$I_{\nu}=I_{0\nu}e^{-k_\nu x} \quad (1)$$

where  $k_\nu$  is the absorption coefficient of the line probed at frequency  $\nu$ . The density  $N_1$  of atoms in a given metastable or resonant-state energy level is related to  $k_\nu$  once this coefficient is integrated over the line profile since [28]:

$$\int k_\nu d\nu = \frac{\lambda_0^2 g_2}{8\pi g_1} N_1 A_{21} \quad (2)$$

with  $\lambda_0$  being the wavelength at the centre of the absorption line,  $A_{21}$  the transition frequency for spontaneous (electric dipole) emission from upper level 2 to lower level 1 and  $g_2$  and  $g_1$  the corresponding statistical weights. These parameters ( $\lambda_0$ ,  $A_{21}$ ,  $g_2$  and  $g_1$ ) are known and tabulated, for example, in the NIST data bank [29]. The right-hand side of relation (2) is independent of the specific profile of the absorption line while integration of its left-hand side requires knowing the frequency distribution (profile) of the absorption coefficient. It can be obtained by absorption measurement using a diode laser or a spectral lamp emitting a continuous radiation spectrum. However, in certain cases, the shape of this line profile is perfectly known beforehand, as we discuss.

### 6.2.1.1. Absorption coefficient of a line with a Gauss profile

At low enough gas pressures, the shape of the plasma emission and absorption lines are governed by the random thermal motion of its particles, yielding the so-called Doppler broadening. In this case, the spectral-line profile has a Gaussian shape and its absorption coefficient is therefore given by [28]:

$$k_v = k_0 e^{-\left[\frac{2(v-v_0)}{\Delta v_D} \sqrt{\ln 2}\right]^2} = k_0 e^{-\omega^2} \quad (3)$$

where  $\omega = 2(v-v_0)(\ln 2)^{1/2}/\Delta v_D$  and  $k_0$  is the absorption coefficient at the centre frequency of the line  $v_0$ . The Doppler half-width,  $\Delta v_D$ , depends on the discharge gas temperature  $T_g$  and mass  $M$  of the radiating atoms expressed in atomic mass units according to the relation:

$$\Delta v_D = 7.16 \cdot 10^{-7} v_0 \sqrt{(T_g/M)} \quad (4)$$

Integrating  $k_v$  from expression (3) over the line profile yields:

$$\int k_v dv = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} k_0 \Delta v_D. \quad (5)$$

### 6.2.1.2. Absorption coefficient of a line with a Voigt profile

At atmospheric pressure, the shape of the plasma spectral (emission and absorption) lines results from various broadening contributions: Doppler (Gauss profile), Van der Waals (Lorentz profile due to neutral particles collisional interactions) and Stark (Lorentz profile due to charged-particle electric field). The combined spectral line profile has a Voigt shape (convolution of Gauss and Lorentz profiles) and its absorption coefficient is given by the expression [28]:

$$k_v = k_0 \frac{\beta}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-y^2} dy}{\beta^2 + (\omega - y)^2} \quad (6)$$

with



$$\omega = \frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_D} \sqrt{\ln 2} \quad (7)$$

$$y = \frac{2\delta}{\Delta\nu_D} \sqrt{\ln 2} \quad (8)$$

$$\beta = \frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_D} \sqrt{\ln 2} \quad (9)$$

where  $\delta$ , in a convolution process, represents the integration variable swept from minus to plus infinity for a given frequency interval  $\nu - \nu_0$ , and  $\Delta\nu_L$  is the Lorentzian half-width of the spectral line. Determining the  $\beta$ -coefficient requires knowing the Lorentzian and Doppler widths of the plasma spectral line. In this work, the Lorentzian width is obtained by deconvolution of the measured profile of the emission line while the Doppler width is determined from the discharge gas temperature using relation (4). This temperature is assumed equal to the rotational temperature obtained from the ro-vibrational spectra of the  $\text{N}_2^+$  molecule (Fig. 6.12 further on). To unfold the Voigt profile into its Gaussian and Lorentzian components, we have used a standard computational program based on nonlinear least-square fitting. Integrating  $k_\nu$  from expression (6) over the line profile yields:

$$\int k_\nu d\nu = \frac{k_0}{2} \frac{\Delta\nu_D}{\sqrt{\ln 2}} \frac{\beta}{\pi} \int \int \frac{e^{-y^2} dy}{\beta^2 + (\omega - y)^2} d\omega \quad (10)$$

## 6.2.2 Determining the metastable and resonant atom densities from measured data

### 6.2.2.1. Gauss profile (low pressure)

The density of metastable or resonant atoms  $N_1$  is obtained by equating (2) and (5):

$$N_1 = \frac{4}{\sqrt{\ln 2}} \pi^{3/2} \frac{g_1}{g_2} \frac{\Delta v_D}{\lambda_{21}^2 A_{21}} \frac{k_0 L}{L}. \quad (11)$$

### 6.2.2.2. Voigt profile (high pressure)

Equating (2) and (10) yields:

$$N_1 = \frac{4}{\sqrt{\ln 2}} \frac{g_1}{g_2} \frac{\Delta v_D}{\lambda_{21}^2 A_{21}} \frac{k_0 L}{L} \beta \int \int \frac{e^{-y^2} dy}{\beta^2 + (\omega - y)^2} d\omega. \quad (12)$$

In expressions (11) and (12),  $L$  indicates the length of the absorbing layer. The value of  $k_0 L$  therein is obtained through the measured global absorption coefficient  $A_L$ , which is defined in the coming section.

## 6.2.3 Global absorption coefficient $A_L$

$A_L$  is defined by the expression:

$$A_L = 1 - \frac{I_t}{I_0} \quad (13)$$

where  $I_0$  and  $I_t$  are the total-line incident and transmitted intensity, respectively. To relate  $A_L$  with  $k_0 L$ , consider  $E_v$  as the frequency distribution of the incident radiation, which allows developing Eq. (13) from Eq. (1) as:

$$A_L = 1 - \frac{\int E_v e^{-k_v L} dv}{\int E_v dv} = \frac{\int E_v (1 - e^{-k_v L}) dv}{\int E_v dv}. \quad (14)$$

The incident radiation from the low-pressure spectral lamp  $E_v$  can be expressed in the form [28]:

$$E_v = C e^{-(\omega/\alpha)^2} \quad (15)$$

with

$$\alpha = \frac{\Delta v_D(\text{lamp})}{\Delta v_V(\text{plasma})} = \frac{\Delta v_D(\text{lamp})}{\Delta v_L(\text{plasma})/2 + \sqrt{(\Delta v_L(\text{plasma})/2)^2 + \Delta v_D^2(\text{plasma})}}, \quad (16)$$

where  $\Delta v_V(\text{plasma})$  is the Voigt half-width of the plasma spectral line that can be obtained from the known relation [30]:

$$\Delta v_V = \Delta v_L/2 + \sqrt{(\Delta v_L/2)^2 + \Delta v_D^2}. \quad (17)$$

The lamp and plasma Doppler half-width are determined, respectively, from the lamp ( $T_g = 600$  K [31]) and plasma (Fig. 6.12) gas temperatures, using relation (4). The plasma Lorentzian half-width is obtained by deconvolution of the measured profile of the emission line. The  $\alpha$  coefficient is introduced to account for the fact that the line shape of the plasma differs from that of the spectral lamp.

#### 6.2.3.1. Gauss profile (low pressure)

When the spectral line is of Gaussian shape, the expression of  $A_L$  as function of  $k_0 L$  is obtained by substituting Eqs. (3) and (15) into Eq. (14), yielding [28]:

$$A_L = \frac{\int e^{-(\omega/\alpha)^2} \left(1 - e^{-k_0 L e^{-(\omega/\alpha)^2}}\right) d\omega}{\int e^{-(\omega/\alpha)^2} d\omega} \quad (18)$$

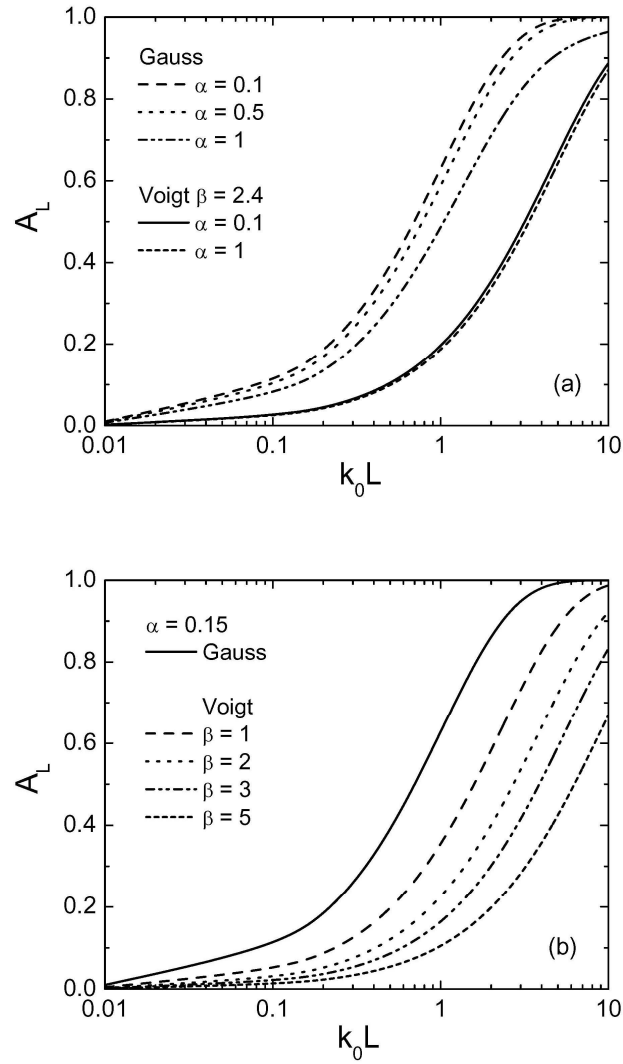
Formula (18) depends on  $k_0 L$  and  $\alpha$ .

### 6.2.3.2. Voigt profile (high pressure)

Substituting Eqs. (6) and (15) into Eq. (14) leads to:

$$A_L = \frac{\int e^{-(\omega/\alpha)^2} \left( 1 - e^{-k_0 L \frac{\beta}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-y^2} dy}{\beta^2 + (\omega - y)^2}} \right) d\omega}{\int e^{-(\omega/\alpha)^2} d\omega} \quad (19)$$

Formula (19) depends on  $k_0 L$ ,  $\alpha$  and  $\beta$ . The calculated curves for  $A_L$  as functions of  $k_0 L$  for a Gauss and a Voigt profiles at different values of  $\alpha$  for fixed  $\beta$  and at various  $\beta$  values for fixed  $\alpha$  are shown, respectively, in Figs. 6.1 (a) and (b). The selected values of the  $\alpha$  and  $\beta$  coefficients are in the range of those obtained from measurements in section 4.1. The figure also shows that improperly using a Gaussian instead of a Voigt profile for the plasma would lead to a lower  $k_0 L$  value and, therefore, to underestimating the density of the resonant and metastable-state atoms.



**Fig. 6.1.** Calculated global absorption coefficient  $A_L$  as a function of  $k_0 L$  for a Gauss and a Voigt profile at different values of  $\alpha$  for fixed  $\beta$  (a) and at various  $\beta$  values for fixed  $\alpha$  (b). The selected values of the  $\alpha$  and  $\beta$  coefficients are in the range of those obtained from measurements in section 6.4.1.

Once the value of  $k_0 L$  has been determined from the measured  $A_L$  value, the population density of the lower level of the transition considered can be obtained from relation (11) at reduced pressure and from (12) at atmospheric pressure.

### 6.3. Experimental arrangement

The absorption method described above is applied to determine the axial distribution of metastable and resonant atom densities in an argon plasma column sustained at atmospheric pressure by the propagation of an electromagnetic surface wave [32-34]. Fig. 6.2 shows schematically the corresponding experimental arrangement. The discharge tube, made from fused silica with inner and outer radii of 3 and 4 mm respectively, is cooled off externally with compressed air. The argon gas flow rate is set at 250 standard cubic centimetres/minute (sccm) using a mass-flow controller. The surface wave is launched by a surfatron [32-34] at a fixed frequency  $f$  of 915 MHz. Microwave power is supplied by a Sairem magnetron generator equipped with a ferrite circulator terminated in a matched load to avoid reflected power coming back to the microwave generator. Incident and reflected powers are determined with a calibrated bi-directional coupler and a power meter. The absorbed microwave power in the discharge is set at 110 W yielding a 150 mm long plasma column.

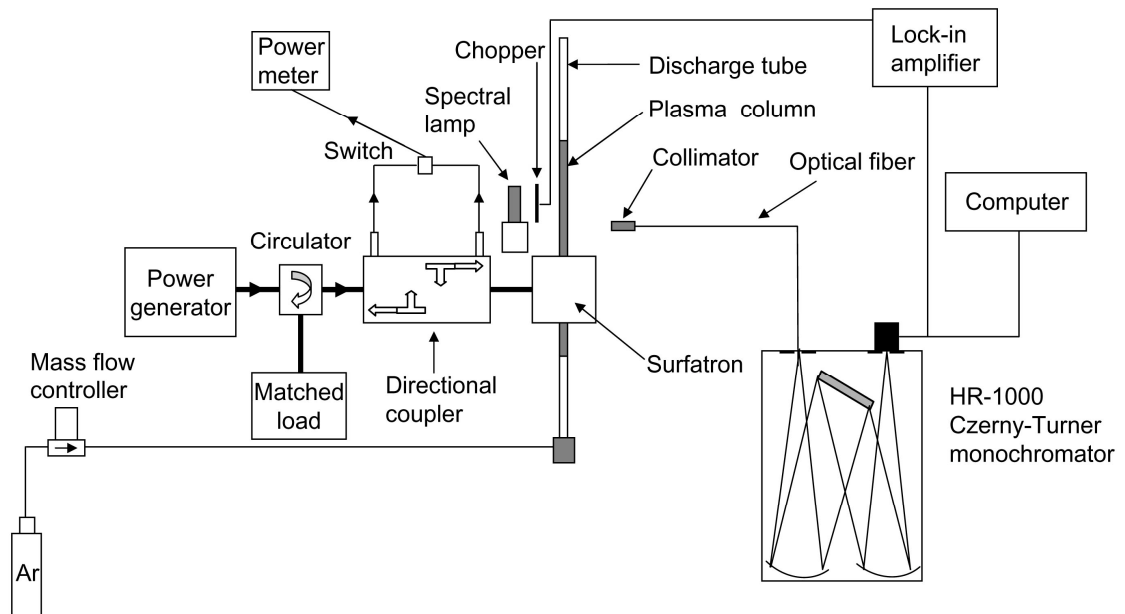
To achieve the optical absorption measurements, a low-pressure argon spectral lamp (Philips) is mounted in front of the discharge tube. The light coming out from the lamp and/or the plasma is collected using a collimator (1 mm inside diameter, except for the specific case of Fig. 6.3 where it is 1.8 mm, and 25 mm long) directed perpendicularly to the discharge tube axis (Fig. 6.2) and along a diameter cord. This light is sent, via an optical fibre, to the entrance slit, set at 10  $\mu$ m, of a Jobin-Yvon HR-1000 monochromator having a focal length of 1 m and a holographic grating of 2400 lines/mm. The exit slit is fitted with a Hamamatsu R-955 photomultiplier tube linked to a picoammeter.

The lamp intensity with the plasma switched off,  $I_0$ , is first recorded. To obtain the intensity of the lamp after its passage through the plasma,  $I_t$ , it is necessary to avoid collecting the contribution from the plasma emission. We have done this in two ways:

i) by placing a chopper between the spectral lamp and the discharge tube and using a lock-in amplifier, immediately yielding  $I_t$  (Fig. 6.2), and

ii) by recording with a picoammeter the intensity of the plasma emission together with that of the lamp radiation after it has gone through the plasma, and then subtracting from this the intensity of the sole plasma emission, finally yielding  $I_t$ .

Using a lock-in amplifier with its chopper is not an absolute necessity in our case, as illustrated below with the measurement results displayed in Fig. 6.3.



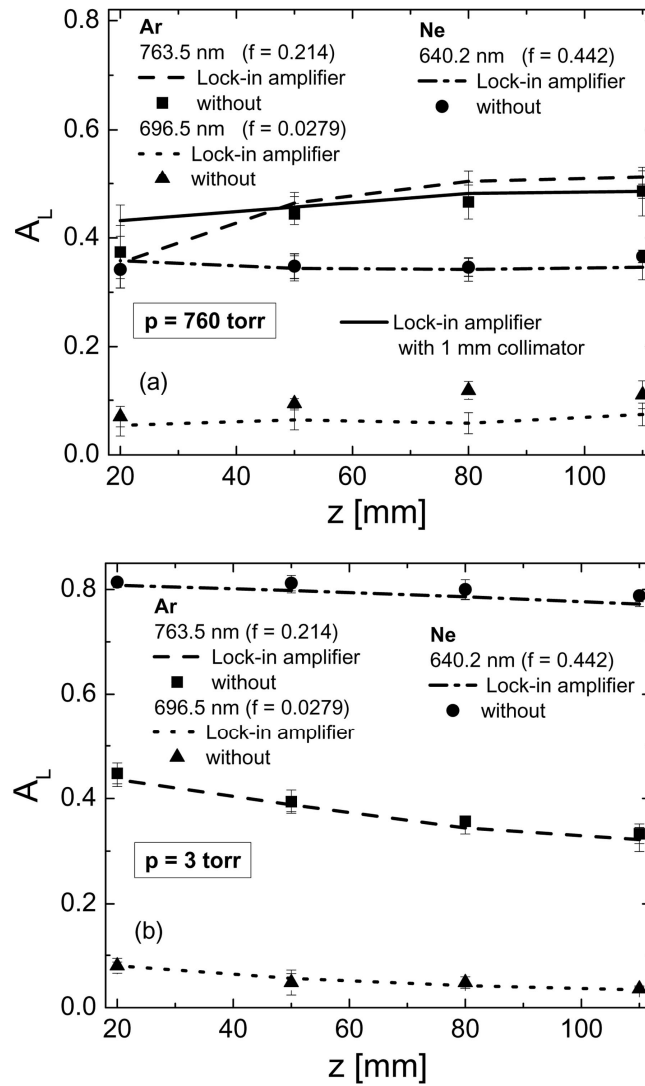
**Fig. 6.2** Experimental arrangement (see text for details).

Fig. 6.3 shows the axial distribution (end of the plasma column at  $z = 0$ ) of the global-absorption coefficient  $A_L$  measured with a 1.8 mm inside diameter collimator with and without a lock-in amplifier. A Ne line and two Ar lines (a strong and a weak oscillator strength value) are considered at atmospheric pressure (Fig. 6.3(a)) and at the reduced pressure of 3 Torr (Fig. 6.3(b)). At this reduced pressure, the discharge is not contracted (the discharge glow fully fills the discharge tube radially) and its intensity is at the most 4 times brighter than the spectral lamp whereas at atmospheric pressure the intensity of the contracted plasma is approximately an order of magnitude brighter than the lamp. Such a

large intensity difference could make the lamp transmitted signal more difficult to detect, but Figure 6.3(a) shows the possibility, under the present conditions, to operate without a lock-in and get good results, even with a spectral line of low oscillator strength.

A major difficulty with surface-wave plasmas at atmospheric pressure rests with the diameter of their contracted glow that decreases significantly toward the end of the column: the diameter of the collimator must be small enough to detect only the signal of the lamp that passes through the plasma. To see the possible effect of a too large diameter collimator, particularly toward the end of the plasma column, consider in Fig. 6.3(a) the case of the Ar I 763.5 nm line probed with a 1 mm i.d. collimator. The comparatively lower  $A_L$  value determined with the 1.8 mm i.d. collimator at  $z = 20$  mm is actually an artefact, a situation less bound to happen with the atmospheric-pressure neon discharge since its diameter is much less contracted.





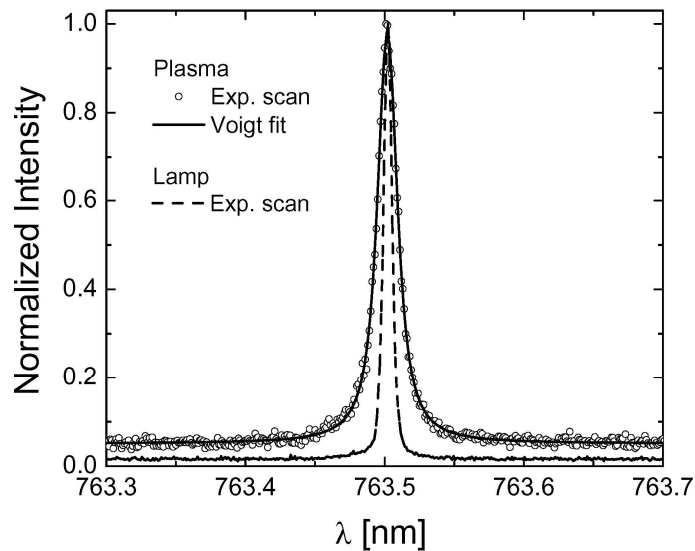
**Fig. 6.3.** Measured values of the global-absorption coefficient  $A_L$  as functions of axial position, obtained with and without using a lock-in amplifier for a Ne line and two Ar lines (a strong and a weak oscillator strength  $f$ ): (a) at atmospheric pressure; (b) at 3 Torr (no plasma contraction). The lock-in measurements are represented by curves (data points not shown) while the data points correspond to the values obtained without the lock-in. The inner diameter of the collimator used is 1.8 mm, except in the one case identified as such in Fig. 6.3 (a). The discharges are sustained by a surface wave generated at 915 MHz in a 3 mm inner radius tube. Microwave power is adjusted to achieve in both cases the same plasma column length of 150 mm.

## 6.4. Axial variation of the measured values of $\alpha$ , $\beta$ , $L$ and $A_L$ and ensuing axial density distribution of the $^3P_2$ metastable and $^3P_1$ resonant levels of the Ar $3p^54s$ configuration

To apply the absorption method described in Section 6.2, we needed the experimental values of  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $L$  and  $A_L$  for the ArI 763.51 and ArI 738.39 nm lines, the lower level of these transitions belonging to the  $3p^54s$  orbital configuration and being designated in L.S coupling as  $^3P_2$  (metastable) and  $^3P_1$  (resonant), respectively. These parameters have been recorded at different axial positions  $z$  along the plasma column where  $z = 0$  corresponds to the end of the discharge. The resulting  $^3P_2$  and  $^3P_1$  densities are mean values taken along a diameter cord of the discharge.

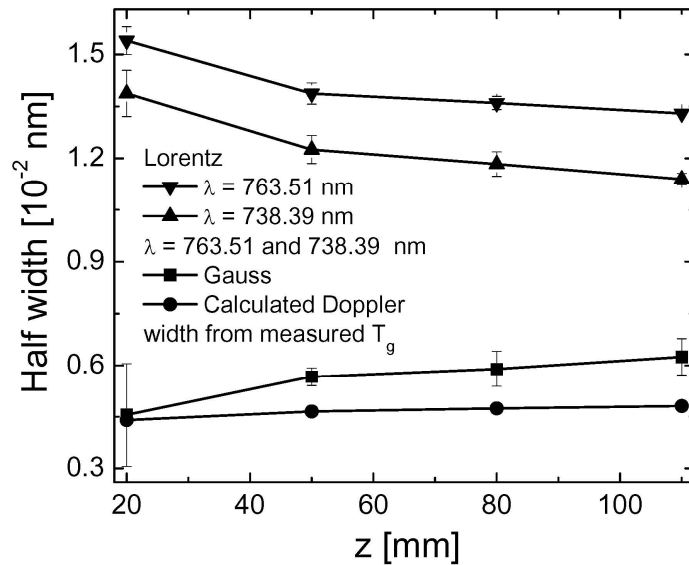
### 6.4.1. Axial distribution of the $\alpha$ and $\beta$ coefficients

Fig. 6.4 shows an example of a scan provided by our monochromator of the 763.51 nm emitted line intensity of the plasma and the lamp. Fitting of the plasma spectral line with a Voigt function is achieved with a correlation factor exceeding 99.9 %.



**Fig. 6.4.** Example of a scan of the 763.51 nm emitted line intensity of the plasma ( $z = 20$  mm) and the lamp. The width of the entrance and exit slits are set at  $10\ \mu\text{m}$ . Fitting of the plasma spectral line with a Voigt function is achieved with a correlation factor exceeding 99.9 %.

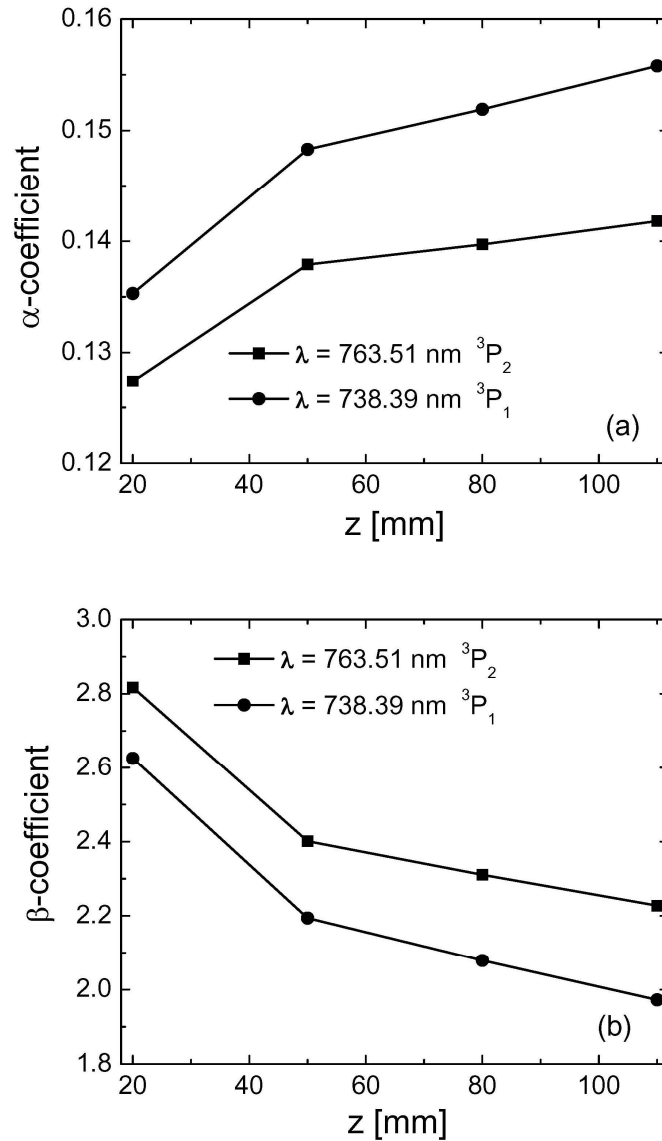
Fig. 6.5 shows the half-width values of the Gaussian and Lorentzian components of the Voigt profile of the Ar I 763.51 and 738.39 nm lines after its deconvolution. Also shown is the calculated Doppler half-width as obtained from the measured gas temperature (Fig. 6.12 and equation (4)). The deconvoluted Gauss half-width for both spectral lines is slightly larger than that of the Doppler half-width obtained from the measured  $T_g$  value of the plasma. This is due to the contribution of the instrumental broadening (Gaussian profile) to the deconvoluted Gauss half-width. The Lorentz half-widths recorded with slits at 10, 20 and 70  $\mu\text{m}$  are not affected by the instrumental broadening.



**Fig. 6.5** Half-width of the Lorentzian and Gaussian components of the Voigt profile of the Ar I 763.51 and 738.39 nm lines after its deconvolution. Slit width is set at 10  $\mu\text{m}$ . Also shown is the Doppler half-width inferred from the measured gas temperature (Fig. 6.12 and equation (4)).

Figs. 6.6 (a) and (b) display, for both Ar I 763.51 and 738.39 nm lines, the axial distribution of the  $\alpha$  and  $\beta$  coefficients, respectively. These coefficients are obtained through the calculated Doppler half-widths of the lamp (assuming 600 K) and of the plasma (measured  $T_g$ ) and from the deconvoluted Lorentz half-width of the plasma (figure 6.5). The value of  $\alpha$  is almost constant over the whole plasma length (note the limited extent of the ordinate in Fig. 6.6 (a)) while  $\beta$  increases towards the plasma column end. The increase

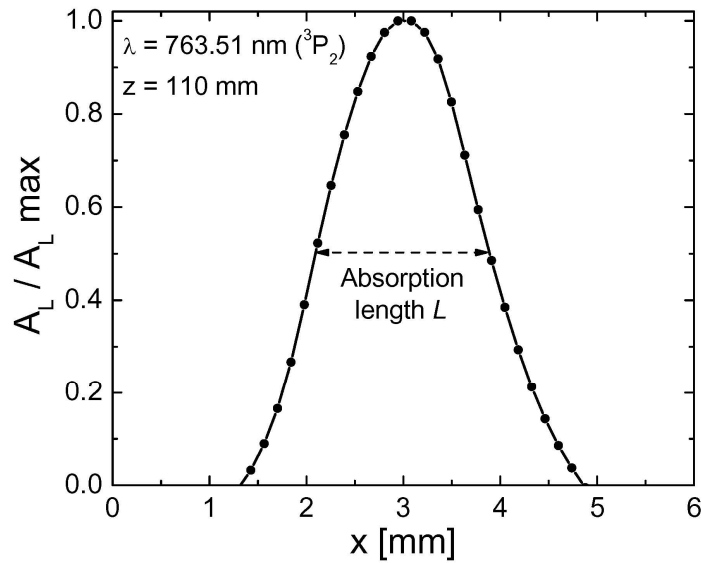
of  $\beta$  is due to the increase of the Van der Waals lorentzian broadening as  $z$  decreases: such a broadening increases with the neutral particle density, which, assuming a constant gas pressure along the discharge tube, increases toward the plasma column end because of the gas temperature decrease (Fig. 6.12 further on). The  $\alpha$  and  $\beta$  coefficients are actually required to calculate the curves of  $A_L$  as functions of  $k_0L$  (Equation 19) and obtain the metastable and resonant atom densities (Equation 12).



**Fig. 6.6** Axial distribution of the (a)  $\alpha$  and (b)  $\beta$  coefficients for the Ar I 763.51 nm ( $^3P_2$ ) and 738.39 nm ( $^3P_1$ ) lines in a surface-wave discharge sustained at atmospheric pressure in a tube of 3 mm inner radius and at a field frequency of 915 MHz under an argon flow rate of 250 sccm.

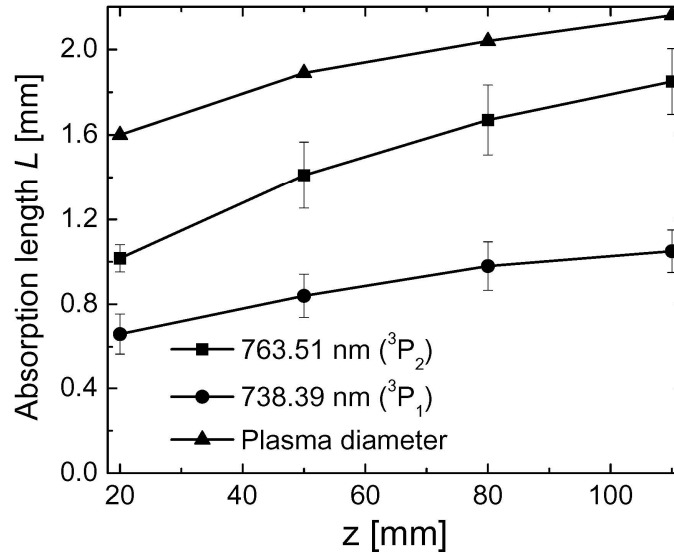
### 6.4.2. Distribution of the absorption length $L$

At pressures lower than 1 kPa, the plasma glow completely fills the radial section of the discharge tube and, in this case, it is generally considered as a good approximation to take the absorption length  $L$  as the diameter of the discharge tube. However, when gas pressure is increased above 1 kPa, the discharge becomes affected by the phenomenon of radial contraction [3-6]: the plasma glow retracts farther and farther away from the tube wall as pressure is increased, tending to be centered at the tube axis as a single and radially nonuniform filament of maximum brightness at the discharge axis. To estimate  $L$  then, we proceed as follows: the values of  $I_0$  and  $I_t$  are recorded transversally ( $x$  coordinate) to the tube axis, i.e. along various plasma column cords, yielding a plot of  $A_L$  as a function of  $x$ , as shown in Fig. 6.7. To account in some way for the radial nonuniformity of the plasma, the corresponding width at  $A_L/2$  (Fig. 6.7) is assumed to be representative of  $L$ .



**Fig. 6.7.** Lateral distribution of the normalized global absorption coefficient  $A_L$  for the 763.51 nm ( $^3P_2$ ) spectral line in a surface-wave discharge sustained at atmospheric pressure in a tube of 3 mm inner radius, at a field frequency of 915 MHz under an argon flow rate of 250 sccm and at axial position  $z = 110$  mm.

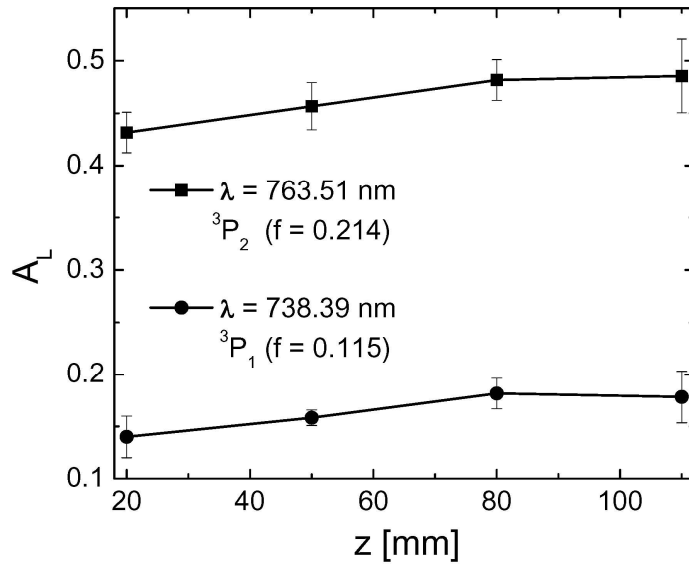
Fig. 6.8 displays the axial distribution of the values of  $L$  at the discharge axis obtained for the Ar I 763.51 nm and 738.39 nm lines and of the plasma glow diameter, taken as the half-width of the  $H_\beta$  line lateral profile [5,6]. The value of  $L$  increases with  $z$ , as does the glow diameter in surface-wave sustained discharges [5,6,32], depending critically on the absorption line examined: taking  $L$  as the plasma glow diameter appears, therefore, inappropriate, as discussed further in relation with Fig. 6.10.



**Fig. 6.8.** Axial distribution of the absorption length  $L$  for the Ar I 763.51 nm ( $^3P_2$ ) and 738.39 nm ( $^3P_1$ ) lines and of the plasma diameter in a surface-wave discharge sustained at atmospheric pressure in a tube of 3 mm inner radius and at a field frequency of 915 MHz under an argon flow rate of 250 sccm. The plasma glow diameter has been taken as the half-width of the  $H_\beta$  line lateral profile.

#### 6.4.3. Axial distribution of the global absorption coefficient $A_L$

Fig. 6.9 shows that  $A_L$  increases, but slightly, with axial distance  $z$  from the end of the plasma column until  $z = 80$  mm after which it appears constant.



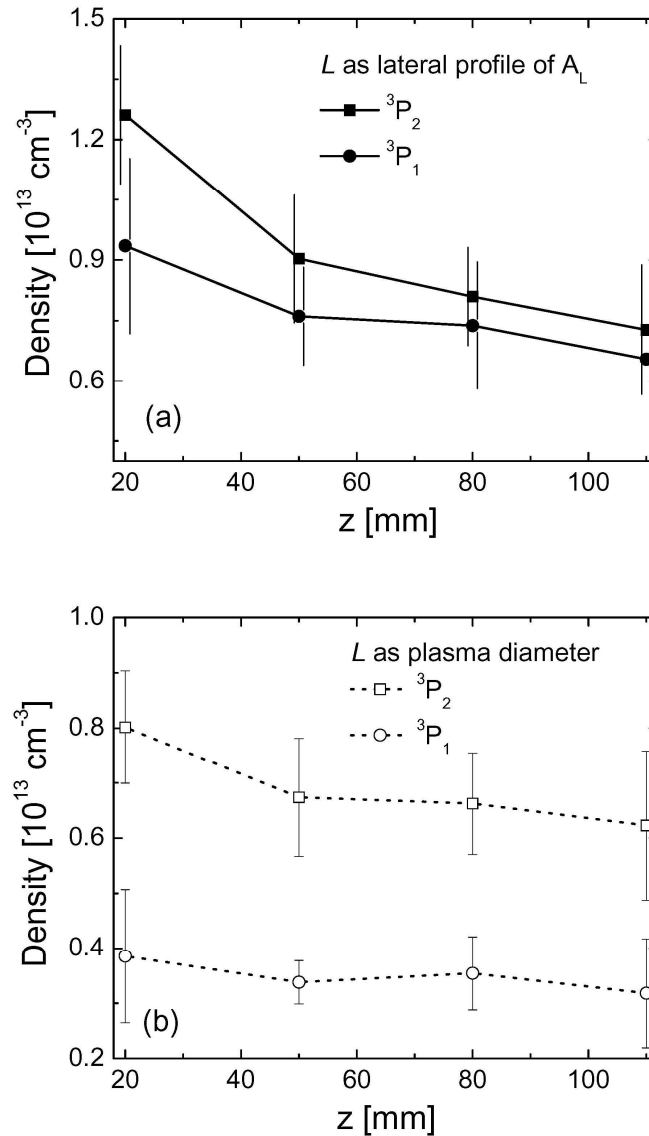
**Fig. 6.9.** Axial distribution of the global absorption coefficient  $A_L$  for the Ar I 763.51 nm ( $^3P_2$ ) and 738.39 nm ( $^3P_1$ ) lines in a surface-wave discharge sustained at atmospheric pressure in a tube of 3 mm inner radius and at a field frequency of 915 MHz under an argon flow rate of 250 sccm.

#### 6.4.4. Axial density distribution of the $^3P_2$ (metastable) and $^3P_1$ (resonant) levels of the Ar $3p^54s$ orbital configuration

Fig. 6.10 shows the axial density distribution of the argon metastable  $^3P_2$  and resonant  $^3P_1$  states in a surface-wave discharge at atmospheric pressure for two values of the absorption length  $L$ : (a) that obtained from the measured lateral profile of  $A_L$  and (b) that assuming it to be equal to the plasma diameter. In the first case (Fig. 6.10 (a)), within experimental errors, the population of these two levels coincides. This fact can be explained by the high rate of collisions between the metastable and resonant levels and the high level of resonant radiation trapping at atmospheric pressure [1].

Comparing Fig. 6. 10 (a) and 10 (b) shows that the way of defining the absorption length strongly reflects on the densities of metastable and resonant atoms, particularly when considering lines of low oscillator strength. Taking the absorption length as the plasma diameter instead of the half-width of the lateral profile of  $A_L$  (Fig. 6.8) considerably lowers the absolute values of density. In addition, the density values of the resonant and

metastable atoms are then more different one from the other: for instance, at  $z = 80$  mm, it comes up as a ratio of 1.9 with  $L$  as the plasma diameter while it is only 1.1 with our  $L$  criterion. This larger difference in the respective population densities of the resonant and metastable atoms is doubtful since, as mentioned in the preceding paragraph, the metastable and resonant densities are expected to be nearly equal in high pressure discharges.



**Fig. 6.10.** Axial density distribution of the  $^3P_2$  (metastable) and  $^3P_1$  (resonant) energy levels of the Ar  $3p^54s$  orbital configuration in a surface-wave discharge sustained at atmospheric pressure in a tube of 3 mm inner radius and at a field frequency of 915 MHz under an argon flow rate of 250 sccm. The error bars correspond to the standard deviation obtained over 5 independent measurements. (a) The absorption length  $L$  is the half-width of the measured lateral profile of  $A_L$  (Fig. 6.7); (b) the absorption length is assumed to be equal to the plasma diameter.



## 6.5. Comparison between measured and calculated atom densities of the 3p<sup>5</sup>4s configuration

### 6.5.1. Argon energy diagram and reactions considered in the model

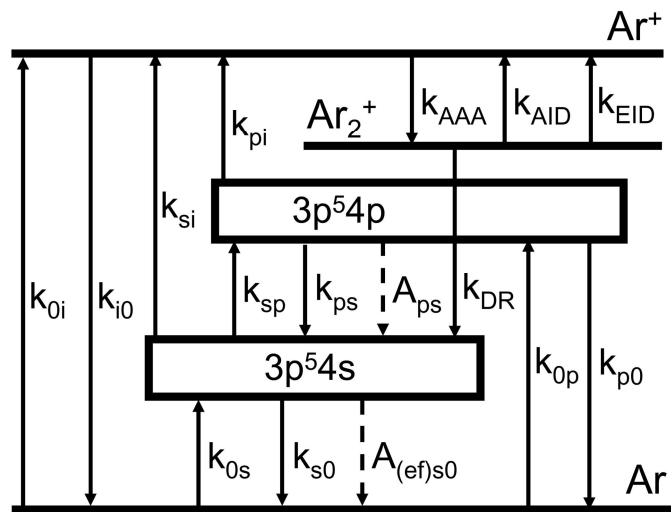
A global collisional-radiative model for argon discharges at atmospheric pressure is developed to obtain the density of the four energy levels of the 3p<sup>5</sup>4s configuration considered as a block. A schematic diagram of the energy levels and the list of reactions included in the model are presented in Fig. 6.11 and Table 1, respectively. The plasma is taken as comprising two main species: electrons and heavy particles. A two-temperature plasma model is thus assumed with Maxwellian energy distribution functions characterized by  $T_e$  and  $T_g$  for electrons and heavy particles, respectively. The heavy particles taken into account are the neutral argon atoms in their ground state (Ar), the excited neutral argon atoms from the 3p<sup>5</sup>4s and 3p<sup>5</sup>4p configuration levels (noted Ar(4s), Ar(4p)) and the atomic and molecular argon ions in their ground state (Ar<sup>+</sup>, Ar<sub>2</sub><sup>+</sup>). The Ar(4s) and Ar(4p) energy levels are each of them considered as an unique level or configuration block. The block energy is calculated as the sum of the individual state energies weighted with their degeneracies and divided by the sum of their statistical weights, namely:

$$\epsilon_{\text{block}} = \frac{\sum_i g_i \epsilon_i}{\sum_i g_i} \quad (20)$$

Similarly, the block averaged electron-collision cross-section is given by:

$$\sigma_{ab} = \frac{\sum_{ij} g_i \sigma_{ij}}{\sum_i g_i} \quad (21)$$

where the a and i indexes are related to the initial configuration and states while b and j refer to the final configuration and states.



**Fig. 6.11.** Schematic diagram of the argon-atom energy levels as considered in the global model together with the energy level of the argon molecular ion in its ground state. The solid and dash arrows indicate respectively the collisional and radiative processes taken into account in the balance equations of charged particles.

Reaction	Reaction coefficient	Refs.
$k_{0i} : e + Ar \rightarrow e + e + Ar^+$	$1.27 \cdot 10^{-8} T_e^{1/2} e^{-15.76/T_e}$	[5]
$k_{i0} : e + e + Ar^+ \rightarrow e + Ar$	$8.75 \cdot 10^{-27} T_e^{-9/2}$	[35]
$k_{0s} : e + Ar \rightarrow e + Ar(4s)$	$4.9 \cdot 10^{-9} T_e^{1/2} e^{-11.65/T_e}$	[5]
$k_{s0} : e + Ar(4s) \rightarrow e + Ar$	$4.8 \cdot 10^{-10} T_e^{1/2}$	[5]
$A_{(ef)s0} : Ar(4s) \rightarrow Ar + h\nu$	$6.9 \cdot 10^5 [s^{-1}]$	Eq. (22)
$k_{si} : e + Ar(4s) \rightarrow e + e + Ar^+$	$1.37 \cdot 10^{-7} T_e^{1/2} e^{-4.11/T_e}$	[5]
$k_{0p} : e + Ar \rightarrow e + Ar(4p)$	$1.4 \cdot 10^{-8} T_e^{0.71} e^{-13.2/T_e}$	[36]
$k_{p0} : e + Ar(4p) \rightarrow e + Ar$	$3.9 \cdot 10^{-10} T_e^{0.71}$	[36]
$k_{sp} : e + Ar(4s) \rightarrow e + Ar(4p)$	$8.9 \cdot 10^{-7} T_e^{1/2} e^{-1.59/T_e}$	[36]
$k_{ps} : e + Ar(4p) \rightarrow e + Ar(4s)$	$3.0 \cdot 10^{-7} T_e^{1/2}$	[36]
$A_{ps} : Ar(4p) \rightarrow Ar(4s) + h\nu$	$3.39 \cdot 10^7 [s^{-1}]$	Eq. (23)
$k_{pi} : e + Ar(4p) \rightarrow e + e + Ar^+$	$1.8 \cdot 10^{-7} T_e^{0.61} e^{-2.61/T_e}$	[36]
$k_{AAA} : Ar^+ + 2Ar \rightarrow Ar_2^+ + Ar$	$2.25 \cdot 10^{-30} T_g(K)^{-0.4}$	[5]
$k_{AID} : Ar_2^+ + Ar \rightarrow Ar^+ + 2Ar$	$\frac{5.22 \cdot 10^{-10}}{T_g} e^{-1.304/T_g}$	[37]
$k_{EID} : Ar_2^+ + e \rightarrow Ar^+ + Ar + e$	$1 \cdot 10^{-6} T_e^{0.61} e^{-\frac{2.94-3(T_g-0.026)}{T_e}}$	[37]
$k_{DR} : Ar_2^+ + e \rightarrow Ar(4s) + Ar$	$4.8 \cdot 10^{-5} T_e(K)^{-0.67} \frac{1 - e^{-418/T_g(K)}}{1 - 0.31 e^{-418/T_g(K)}}$	[5]

**Table 6.1:** List of the elementary processes accounted for in the current collisional-radiative model for an argon discharge at atmospheric pressure. The temperatures are in eV except  $T_e(K)$  and  $T_g(K)$  that are in Kelvin. The units of the two and three-body reactions are respectively  $[cm^3 s^{-1}]$  and  $[cm^6 s^{-1}]$ .

Each electronic and atomic impact process is characterized by a reaction coefficient obtained by integrating the corresponding collisional cross-sections over a Maxwellian energy distribution function. The reaction coefficient for spontaneous radiation losses from energy level 2 to energy level 1 is the transition probability  $A_{21}$ . The  $\text{Ar}(4p) \rightarrow \text{Ar}(4s) + h\nu$  radiative decay process involves the 10 energy levels of the 4p configuration and the 4 energy levels of the 4s configuration. It is represented globally in what follows by  $A_{ps}$ , which is the average of the transition probabilities for all the electric dipole transitions between the  $3p^5 4p$  and  $3p^5 4s$  argon configurations taking into account the statistical weight of each upper level:

$$A_{ps} = \frac{\sum_{ij} g_i A_{ij}}{\sum_i g_i} \quad (22)$$

As for the radiative decay  $\text{Ar}(4s) \rightarrow \text{Ar}(0) + h\nu$ , it is represented by the global and effective reaction rate  $A_{(ef)s0}$  that accounts for self-absorption due to the high density of neutral argon atoms in their ground state. The coefficient  $A_{(ef)s0}$  is obtained from the expression:

$$A_{(ef)s0} = g_{s0} A_{s0} \quad (23)$$

where  $A_{s0}$  is the coefficient for spontaneous (electric dipole) emission and  $g_{s0}$  denotes the escape factor for resonance radiation. The value of  $A_{s0}$  ( $3.2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ ) is calculated through formula (22). When Doppler and collision broadening (atmospheric pressure plasmas) of the resonance line are present simultaneously, the escape factor  $g$  for each transition can be calculated using Walsh formula [38], namely:

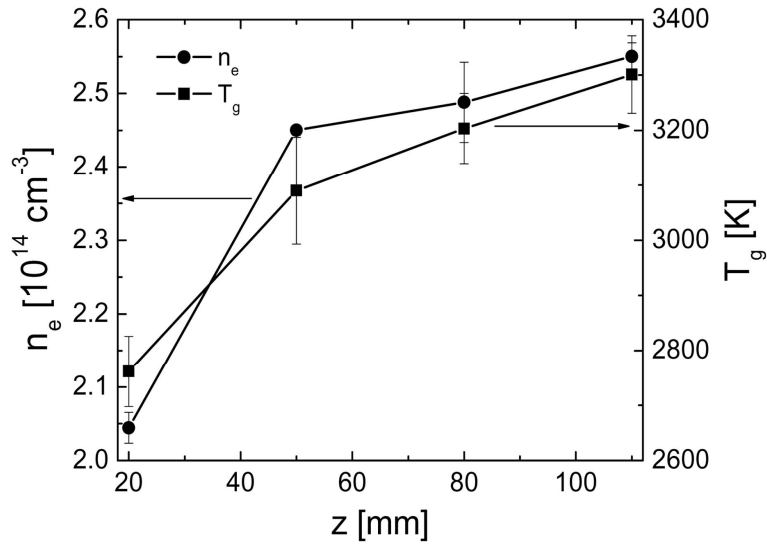
$$g = g_d e^{-g_{cd}^2 / g_c^2} + g_c, \quad (24)$$

where  $g_d$  and  $g_c$  [38-40] are the escape factors for pure Doppler and pure collision broadening, respectively and  $g_{cd}$  [38] is the escape factor for the combined action of both effects. The  $g$  value of the resonant transitions with upper levels  $^1P_1$  and  $^3P_1$ , calculated at atmospheric pressure for a tube inner radius of 3 mm, yields  $g(\lambda=104.8 \text{ nm}) = 2.1 \cdot 10^{-3}$  and  $g(\lambda=106.7 \text{ nm}) = 2.2 \cdot 10^{-3}$ , respectively. The calculations show that, under our operating

conditions, the escape factor  $g$  does not depend significantly on gas temperature ( $1000 < T_g < 3000$  K). Finally,  $g_{s0}$  is taken as the mean of the two  $g$  values ( $g_{s0} = 2.15 \cdot 10^{-3}$ ).

### 6.5.2. Input parameters of the model

These are the electron density  $n_e$  and the gas temperature  $T_g$  taken from experiments through  $H_\beta$  Stark broadening and  $N_2^+$  ro-vibrational Boltzmann plot, respectively, along the diameter cord. These spectroscopic recordings correspond essentially to  $n_e$  and  $T_g$  values at the discharge axis since they go through a maximum at this point. The axial distribution of  $n_e$  and  $T_g$  are shown in Fig. 6.12.



**Fig. 6.12.** Measured axial distribution of electron density and gas temperature in a surface-wave discharge sustained at atmospheric pressure in a tube of 3 mm inner radius and at a field frequency of 915 MHz under an argon flow rate of 250 sccm.

At atmospheric pressure, the gas temperature is generally determined through a Boltzmann plot either from OH or  $N_2^+$  molecular bands. It is well known that there are differences in the values of  $T_g$  obtained from these two species [41-45]. We preferred using

$N_2^+$  because the emission intensity of the OH band in argon is mainly located radially at the outer edge of the discharge while that of  $N_2^+$  is maximum at the axis [43, Fig. 6.6 and 6.7]. Furthermore, the "thermal stability" of the OH molecule above 3000 K seems to be lower than that of  $N_2^+$  [44]. As a result, the values of  $T_g$  obtained through OH could be underestimated and even saturated.

### 6.5.3. Balance equations for the model

In contrast to  $n_e$  and  $T_g$  obtained experimentally, the densities of ions ( $Ar^+$  and  $Ar_2^+$ ) and excited states ( $Ar(4s)$  and  $Ar(4p)$ ) are determined by solving the charge neutrality equation and the balance equations for  $Ar_2^+$ ,  $Ar(4s)$  and  $Ar(4p)$  while  $T_e$  stems from the balance equation of electrons [37, 46], namely:

Balance equation for the electrons

$$-\frac{D_{ae}n_e}{\Lambda^2} + k_{0i}Ar n_e + k_{si}Ar(4s)n_e + k_{pi}Ar(4p)n_e - k_{DR}Ar_2^+n_e - k_{i0}Ar^+n_e^2 = 0 \quad (25)$$

Balance equation for the molecular ions

$$-\frac{D_{Ar_2^+}Ar_2^+}{\Lambda^2} + k_{AAA}Ar^2Ar^+ - k_{DR}Ar_2^+n_e - k_{AID}Ar_2^+Ar - k_{EID}Ar_2^+n_e = 0 \quad (26)$$

Balance equation for the  $Ar(4p)$  excited state

$$\begin{aligned} &-\frac{D_{Ar(4p)}Ar(4p)}{\Lambda^2} + k_{0p}Ar n_e + k_{sp}Ar(4s)n_e - k_{p0}Ar(4p)n_e - \\ &-k_{ps}Ar(4p)n_e - k_{pi}Ar(4p)n_e - A_{ps}Ar(4p) = 0 \end{aligned} \quad (27)$$

Balance equation for the Ar(4s) excited state

$$-\frac{D_{\text{Ar}(4s)}}{\Lambda^2} + k_{0s} \text{Ar } n_e + k_{ps} \text{Ar}(4p) n_e + k_{DR} \text{Ar}_2^+ n_e + A_{ps} \text{Ar}(4p) - \quad (28)$$

$$-k_{s0} \text{Ar}(4s) n_e - k_{sp} \text{Ar}(4s) n_e - k_{si} \text{Ar}(4s) n_e - A_{(ef)s0} \text{Ar}(4s) = 0$$

Charge neutrality relation

$$n_e = \text{Ar}^+ + \text{Ar}_2^+ \quad (29)$$

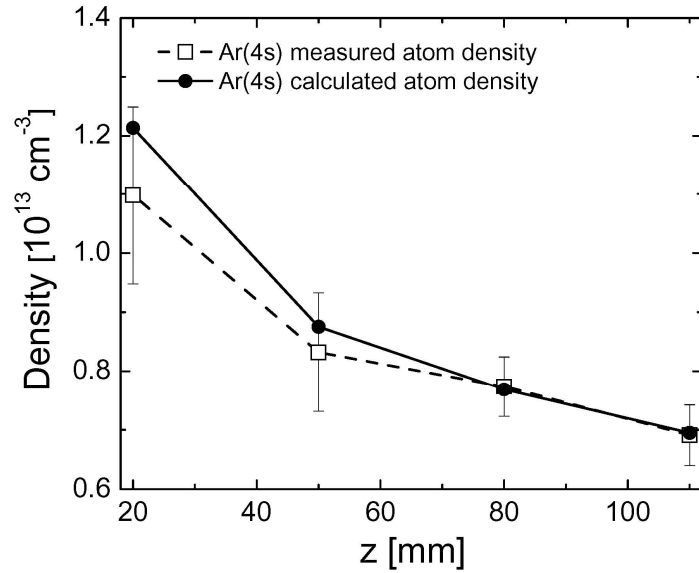
where  $D$  designates a diffusion coefficient,  $\Lambda$  the diffusion length (estimated as  $R_p/2.4$  where  $R_p$ , the plasma radius, is taken from figure 6.8) and  $k$  indicates a 2 or 3-body reaction coefficients.

Calculations were made assuming the diffusion length as the plasma radius (over 2.4), which seems a more appropriate hypothesis than taking it as the tube radius when dealing with a contracted plasma. Nonetheless, comparison with calculations assuming instead the tube radius as the diffusion length show differences only when neglecting the contribution of the  $\text{Ar}_2^+$  ground-state molecular ions (Fig. 6.14 further below). As a matter of fact, contribution of the diffusion losses to the full calculation show no difference when assuming the diffusion length as either the plasma radius or the tube radius: volume recombination (dissociative recombination) is absolutely dominant over diffusion losses in these atmospheric-pressure plasmas.

#### 6.5.4. Numerical results from the model

Fig. 6.13 compares measured and calculated densities of the Ar  $3p^5 4s$  configuration as functions of axial position. The experimental  $3p^5 4s$  density is the average of the measured  $^3P_2$  and  $^3P_1$  density values (Fig. 6.10). The numerically calculated values are in agreement with the experimental data, in particular both of them decreasing towards the wave launcher (increasing  $z$ ). A similar trend has been observed by Cardoso et al. [12] who

showed, using a diode laser, that the density of the He I ( $2^3S$ ) metastable-state atoms in a cavity-sustained microwave plasma column decreases with increasing absorbed microwave power, which is equivalent to increasing  $z$  values in our case.



**Fig. 6.13.** Comparison between measured and calculated axial distribution densities of the levels of the Ar  $3p^54s$  configuration taken as a block in a surface-wave discharge sustained at atmospheric pressure in a tube of inner radius 3 mm and at a field frequency of 915 MHz under an argon flow rate of 250 sccm.

Under the present experimental conditions (atmospheric pressure plasmas), in brief our calculations show that the Ar(4s) level:

- i) is principally populated by dissociative recombination of  $\text{Ar}_2^+$  ( $\text{Ar}_2^+ + e \rightarrow \text{Ar}(4s) + \text{Ar}$ ) and depopulated by radiative de-excitation of its resonant energy levels ( $\text{Ar}(4s) \rightarrow \text{Ar} + h\nu$ )
- ii) is strongly coupled to the Ar(4p) level through the following two collisional reactions  $e + \text{Ar}(4s) \rightarrow e + \text{Ar}(4p)$  and  $e + \text{Ar}(4p) \rightarrow e + \text{Ar}(4s)$  and through the radiative reaction  $\text{Ar}(4p) \rightarrow \text{Ar}(4s) + h\nu$ .

To determine the extent of the above contributions, we have successively neglected in Fig. 6.14: 1) the resonant radiative losses and the Ar(4p) block together; 2) the Ar(4p)



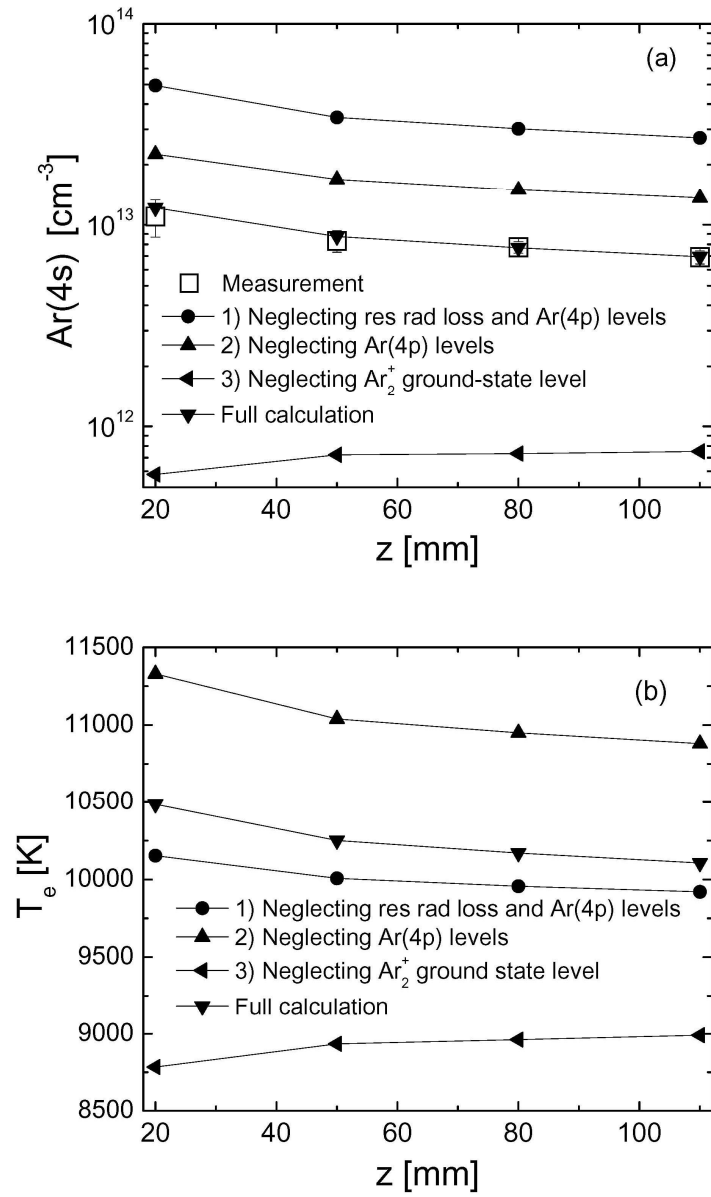
block alone; 3) the  $\text{Ar}_2^+$  molecular ion. Fig. 6.14 (a) compares the measured (averaged over the  $^3\text{P}_2$  and  $^3\text{P}_1$  atom densities) and the numerically calculated Ar(4s) block densities while Fig. 6.14(b) displays the corresponding calculated  $T_e$  values.

It turns out that the calculated Ar(4s) density without  $\text{Ar}_2^+$  ions (Fig. 6.14 (a)) is more than an order of magnitude lower than the measured value and, moreover, the observed axial decrease with  $z$  is not recovered. The corresponding calculated value of  $T_e$  (Fig. 6.14 (b)) is much lower than that obtained when molecular ions are taken into account<sup>1</sup>. This is because including molecular ions enhances charged particle losses through dissociative recombination, a highly efficient reaction, so that a higher  $T_e$  value is needed to provide an enhanced production of charged particles.

The contribution of the Ar(4p) energy levels and that of resonance radiative losses to the Ar(4s) density are comparable, and much less significant than that from molecular ions. This can be seen from Fig. 6.14 (a): begin by first ignoring both these two mechanisms, and then add radiative losses and finally introduce the 4p level kinetics. When neglecting the Ar(4p) contribution,  $T_e$  increases by 10%, indicating that ionization is less efficient. This is related to the fact that the Ar(4p) levels strongly contribute to argon atom ionization through a 3-step process, namely  $\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar}(4s) + e$ ,  $\text{Ar}(4s) + e \rightarrow \text{Ar}(4p) + e$  and  $\text{Ar}(4p) + e \rightarrow \text{Ar}^+ + e + e$ , such a step-wise ionization process lowering the required  $T_e$  value to achieve ionization compared to two-step and direct ionization.

---

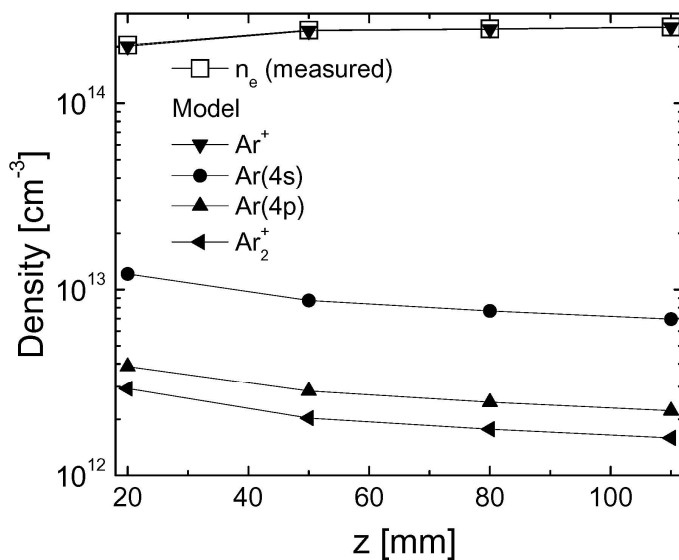
<sup>1</sup>  $T_e$  calculated from Saha equation yields 7 000 K while measured  $T_e$  is close to  $3150 \pm 150$  K. Accounting for molecular ions raises the  $T_e$  value from that of Saha equation to  $\sim 10\,000$  K : in other words, the presence of molecular ions increases the departure from LTE.



**Fig. 6.14.** (a) Measured and calculated Ar(4s) densities and (b) calculated  $T_e$  values, as functions of axial position, when ignoring in the global model: 1) resonant radiative losses and Ar(4p) energy levels; 2) Ar(4p) energy levels alone; 3) Ar<sub>2</sub><sup>+</sup> ground-state molecular ions. The discharge is sustained at atmospheric pressure by propagation of a surface wave in a tube of inner radius 3 mm and at a field frequency of 915 MHz under an argon flow rate of 250 sccm.

Fig. 6.15 shows the axial distribution of the measured electron density and calculated Ar(4s), Ar(4p), Ar<sup>+</sup> and Ar<sub>2</sub><sup>+</sup> densities. The density of Ar<sup>+</sup> increases toward the

wave launcher (increasing  $z$ ) as is the case for the electron density: in fact, these two densities have almost equal values (charge neutrality) since the density of molecular ions is almost 2 orders of magnitude lower [5, 37]. In contrast, the axial distribution of the  $\text{Ar}_2^+$  density decreases with increasing  $z$ . This is because the formation of  $\text{Ar}_2^+$  by atom-assisted association ( $\text{Ar}^+ + \text{Ar} + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}_2^+ + \text{Ar}$ ) becomes less important as the concentration of neutral Ar atoms decreases with increasing  $z$  ( $T_g$  increases with  $z$  (Fig. 6.12)). The  $\text{Ar}(4s)$  and  $\text{Ar}(4p)$  densities follow the same axial trends as the  $\text{Ar}_2^+$  ion density because these three species are strongly coupled: the  $3p^5 4s$  configuration is mainly populated by the dissociative recombination of  $\text{Ar}_2^+$  and depopulated upward by electron collisions, generating excited atoms in the  $3p^5 4p$  energy level ( $\text{Ar}(4s) + e \rightarrow \text{Ar}(4p) + e$ ). Therefore, a decrease of the molecular ion density leads to a decrease of the  $\text{Ar}(4s)$  and  $\text{Ar}(4p)$  atom densities.



**Fig. 6.15.** Axial profiles of measured electron density  $n_e$  and calculated densities of the  $\text{Ar}(4s)$  and  $\text{Ar}(4p)$  atoms and of  $\text{Ar}^+$  and  $\text{Ar}_2^+$  ions in a surface-wave discharge sustained at atmospheric pressure in a tube of inner radius 3 mm and at a field frequency of 915 MHz under an argon flow rate of 250 sccm.

## 6.6 Summary, discussion and conclusion

Measurements by absorption of metastable-state and resonant atom densities in plasmas at atmospheric pressure have been previously achieved either based on a self-absorption technique or by utilizing diode lasers, but not, to our knowledge, by employing a low-pressure lamp as the light source for spectral absorption.

Determination of metastable-state atom density at atmospheric pressure with a diode laser is, a priori, more direct and easier as far as data processing is concerned than when using a low-pressure lamp. This is because the absorption coefficient  $k_v$  is obtained by tuning the laser to sweep the absorption line as a function of frequency, which through (2) immediately leads to the metastable atom density along the cord probed. The main advantage of the line spectral-lamp method is its lower cost of implementation but the "mathematical processing" of the experimental data is more demanding, as already mentioned in the Introduction and as developed in Section 6.2. In the both cases of lamp and laser absorption measurements, determination of the absorption length  $L$  by lateral recordings along cords remains the main source of possible error/uncertainty, as we have illustrated.

The values of metastable and resonant atom densities measured by the method developed in this work have been compared to calculated ones through a collisional radiative model, showing good agreement, not only as far as absolute values are concerned but also in terms of axial variation. The Ar(4s) density calculated and measured decreases as the axial position (or the power absorbed by the discharge) increases due to the decrease of the molecular ion density. In addition, the collisional radiative model has enabled us to determine the main mechanisms controlling the Ar(4s) kinetics: these levels are populated by dissociative recombination of  $\text{Ar}_2^+$  ions and depopulated by radiative de-excitation of its resonant energy levels. The Ar(4p) levels are found to be strongly coupled to the Ar(4s) levels and they provide a pathway for argon atom ionization by an efficient 3-step process:  $\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar}(4s) + e$ ,  $\text{Ar}(4s) + e \rightarrow \text{Ar}(4p) + e$  and  $\text{Ar}(4p) + e \rightarrow \text{Ar}^+ + e + e$ .

## **Acknowledgments**

ECM acknowledges a fellowship from the Spanish Ministerio de Asuntos Exteriores y Cooperación (MAEC-AECI 2007-09). This work was financed by the Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et Génie of Canada.

## References

- [1] J. L. Delcroix, C. M. Ferreira and A. Ricard, *Principles of Laser Plasmas*, edited by G. Bekefi, 1976.
- [2] C. M. Ferreira, J. Loureiro and A. Ricard, Populations in the metastable and the resonance levels of argon and stepwise ionization effects in a low-pressure argon positive column, *J. Appl. Phys.* **57** (1985) 82-90.
- [3] M. Moisan and J. Pelletier, *Physique des plasmas collisionnels: Application aux Décharges Haute Fréquence*, Les Ulis, France: EDP Sciences, 2006.
- [4] E. Castaños-Martínez, M. Moisan and Y. Kabouzi, Achieving non-contracted and non-filamentary rare-gas tubular discharges at atmospheric pressure, *J. Phys. D* **42** (2009) 012003.
- [5] E. Castaños-Martínez, K. Makasheva, Y. Kabouzi and M. Moisan, Modeling of microwave-sustained plasmas at atmospheric pressure with application to discharge contraction, *Phys. Rev. E* **70** (2004) 066405.
- [6] Y. Kabouzi, D. B. Graves, E. Castaños-Martínez and M. Moisan, Modeling of atmospheric-pressure plasma columns sustained by surface waves, *Phys. Rev. E* **75** (2007) 016402.
- [7] J. Jolly and M. Touzeau, Measurement of metastable-state densities by self-absorption technique, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **15** (1975) 863-872.
- [8] I. Santiago and M. D. Calzada, Population measurement of the 3p(5)4s configuration levels in an argon microwave plasma at atmospheric pressure, *Appl. Spectrosc.* **61** (2007) 725-733.
- [9] A. Sáinz and M. C. García, Spectroscopic characterization of a neon surface-wave sustained (2.45 GHz) discharge at atmospheric pressure, *Spectrochim. Acta Part B* **63** (2008) 948-956.
- [10] Y. Ichikawa and S. Teii, Metastable atom density measurements in He and Ne positive column plasmas by an improved self-absorption method, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **13** (1980) 1243-1251.
- [11] Y. Ichikawa and S. Teii, Molecular ion and metastable atom formations and their effects on the electron temperature in medium-pressure rare-gas positive-column plasmas, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **13** (1980) 2031-2043.

- [12] R. P. Cardoso, T. Belmonte, G. Henrion and N. Sadeghi, Influence of trace oxygen on  $\text{He}(2^3\text{S})$  density in a  $\text{He-O}_2$  microwave discharge at atmospheric pressure: behaviour of the time afterglow, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** (2006) 4178-4185.
- [13] E. A. H. Timmermans, M. J. van de Sande and J. J. A. M. van der Mullen, Plasma characterization of an atmospheric microwave plasma torch using diode laser absorption studies of the argon  $4s^3\text{P}_2$  state, *Plasma Sources Sci. Technol.* **12** (2003) 324-334.
- [14] C. Penache, M. Miclea, A. Bräuning-Demian, O. Hohn, S. Schössler, T. Jahnke, K. Niemax and H. Schmidt-Böcking, Characterization of a high pressure microdischarge using diode laser atomic absorption spectroscopy, *Plasma Sources Sci. Technol.* **11** (2002) 476-483.
- [15] Masahiro Tadokoro, Hajime Hirata, Nobuhiko Nakano, Zoran Lj. Petrović, and Toshiaki Makabe, Two-dimensional density distribution of metastable atoms in an inductively coupled plasma in Ar, *Phys. Rev. E* **58** (1998) 7823-7830.
- [16] B. Beverini, G. Cicconi, G. L. Genovesi and E. Piano,  $4s^3\text{P}_2$  metastable level density and temperature measurement in a low-density argon plasma, *Plasma Sources Sci. Technol.* **6** (1997) 185-188.
- [17] J. Jonkers, M. Bakker and J. J. A. M. van der Mullen, Absorption measurement on a low-pressure, inductively coupled, argon-mercury discharge for lighting purposes: 1. The gas temperature and argon metastable states density. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30** (1997) 1928-1933.
- [18] Yu. B. Golubovskii, V. A. Maiorov, R. V. Kozakov, S. Solyman, G. Stockhausen and C. Wilke, On the density of metastable and resonance atoms in a stratified positive column in neon, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** (2001) 1963-1973.
- [19] Z. Gavare, D. Gött, A. V. Pipa, J. Röpcke and A. Skudra, Determination of the number densities of argon metastables in argon-hydrogen plasma by absorption and self-absorption methods, *Plasma Sources Sci. Technol.* **15** (2006) 391-395.
- [20] M. Moisan and A. Ricard, Density of metastable atoms in an argon plasma produced by an RF surface wave, *Can. J. Phys.* **55** (1977) 1010-1012.
- [21] M. Moisan, R. Pantel and A. Ricard, Radial variation of excited atom densities in an argon plasma column produced by a microwave surface wave, *Can. J. Phys.* **60** (1982) 379-382.

- [22] A. Ricard, D. Collobert and M. Moisan, Radial density distribution of excited atoms in a surface-wave-produced Ar-O<sub>2</sub> plasma column, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **16** (1983) 1657-1665.
- [23] A. Ricard, C. Barbeau, A. Besner, J. Hubert, J. Margot-Chaker, M. Moisan and G. Sauvé, Production of metastable and resonant atoms in rare-gas (He, Ne, Ar) radio-frequency and microwave-sustained discharges, *Can. J. Phys.* **66** (1988) 740-748.
- [24] M. F. Dony, J. P. Dauchot, M. Wautelet, M. Hecq, and A. Ricard, Diagnostics by optical absorption sputtered atom density in magnetron discharges, *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** (2000) 809-813.
- [25] Ying Li, Zhuo Chen and Yi-Kang Pu, Density Measurement of Helium Metastable States by Absorption Spectroscopy in an Inductively Coupled Plasma, *Plasma Process. Polym.* **2** (2005) 581-585.
- [26] Tadahiro Kubota, Yoshihiko Morisaki, Atsushi Ohsawa and Mikio Ohuchi, The axial distributions of optical emission and metastable density: comparison between experiments with DC and RF helium glow discharges, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **25** (1992) 613-619.
- [27] K. E. Greenberg and G. A. Hebner, Electron and metastable densities in parallel-plate radio-frequency discharges, *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 8126-8133.
- [28] A. G. G. Mitchell and M. W. Zemansky, *Resonance Radiation and excited atoms*, Macmillan Co., New York, NY 1971.
- [29] National Institute of Standards and Technology, available on line at: [http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html)
- [30] E. E. Whiting, An empirical approximation to the Voigt profile, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **8** (1968) 1379-1384.
- [31] P. S. Moussounda and P. Ranson, Pressure broadening of argon lines emitted by a high-pressure microwave discharge (Surfatron), *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **20** (1987) 949-961.
- [32] M. Moisan, R. Pantel and J. Hubert, Propagation of a Surface Wave Sustaining a Plasma Column at Atmospheric Pressure, *Contrib. Plasma. Phys.* **30** (1990) 293-314.
- [33] M. Moisan and Z. Zakrzewski, Plasma sources based on the propagation of electromagnetic surface waves, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24** (1991) 1025-1048.



- [34] M. Moisan, R. Grenier and Z. Zakrzewski, The electromagnetic performance of a surfatron-based coaxial microwave plasma torch, *Spectrochimica Acta*, **50B** (1995) 781-789.
- [35] Yu. P. Raizer, *Gas Discharges*, Springer, Berlin, 1991.
- [36] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, John Wiley & Sons, 2005.
- [37] J. Jonkers, M. van de Sande, A. Sola, A. Gamero, A. Rodero, and J. van der Mullen, The role of molecular rare gas ions in plasmas operated at atmospheric pressure, *Plasma Sources Sci. Technol.* **12** (2003) 464-474.
- [38] P. J. Walsh, Effect of Simultaneous Doppler and Collision Broadening and of Hyperfine Structure on the Imprisonment of Resonance Radiation, *Phys. Rev.* **116** (1959) 511-515.
- [39] T. Holstein, Imprisonment of Resonance Radiation in Gases, *Phys. Rev.* **72** (1947) 1212-1233.
- [40] T. Holstein, Imprisonment of Resonance Radiation in Gases. II, *Phys. Rev.* **83** (1951) 1159-1168.
- [41] M. H. Abadallah and J. M. Mermet, Comparison of temperature measurements in ICP and MIP with Ar and He as plasma gas, *Spectrochimica Acta* **37B** (1982) 391-397.
- [42] T. Hasegawa and J. D. Winefordner, Spatially resolved rotational and vibrational temperatures of a neutral nitrogen molecule in the ICP, *Spectrochimica Acta* **42B** (1987) 637-649.
- [43] P. S. Moussounda, P. Ranson and J. M. Mermet, Spatially resolved spectroscopic diagnosis of an argon MIP produced by surface wave propagation (Surfatron), *Spectrochimica Acta* **40B**, (1985) 641-651.
- [44] Paul André Abila and Christian Trassy, Rotational Temperatures and LTE in Argon ICP, *Mikrochim. Acta* **3** (1989) 159-168.
- [45] Peter Bruggeman, Daan Schram, Manuel Á González, Robby Rego, Michael G Kong and Christophe Leys, Characterization of a direct dc-excited discharge in water by optical emission spectroscopy, *Plasma Sources Sci. Technol.* **18** (2009) 025017.
- [46] J. Jonkers, M.V de Sande, A. Sola, A. Gamero, J. van der Mullen, On the differences between ionizing helium and argon plasmas at atmospheric pressure, *Plasma Sources Sci. and Technol.* **12** (2003) 30-38.

## 6.7 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons étendu à la pression atmosphérique la méthode de mesure, par absorption optique à partir d'une lampe spectrale, de la concentration des états métastables et résonnants d'une décharge. Cette extension a nécessité une modification profonde d'une technique déjà bien connue mais utilisable qu'à des pressions inférieures au Torr. Nous avons ainsi pu mesurer la distribution axiale des états métastables et résonnants dans une décharge d'argon entretenue par une onde de surface à la pression atmosphérique.

Les valeurs expérimentales obtenues ont été comparées aux résultats du modèle collisionnel-radiatif que nous avons développé pour calculer la densité des états  $\text{Ar}(4s)$ . Ce modèle nous a permis d'analyser de façon détaillée les processus cinétiques d'excitation et de désexcitation des états métastables et résonnants. Ainsi, ces niveaux sont peuplés principalement par recombinaison dissociative et dépeuplés par désexcitation radiative des états résonnants.

## Chapitre 7 : Conclusion générale et perspectives

### 7.1 Conclusion générale

Cette étude portait sur les phénomènes de contraction et de décontraction des décharges électriques créées dans des gaz rares à la pression atmosphérique. Nous avons noté que la littérature scientifique proposait deux explications au phénomène de contraction : l'influence des collisions électron-électron sur la variation radiale de la FDEE ou bien l'influence du chauffage non uniforme du gaz de la décharge sur la variation radiale de la densité des ions moléculaires. Nous avons misé sur cette dernière explication pour développer un modèle auto-cohérent dans des décharges micro-ondes créées par la propagation des ondes de surface dans le néon et l'argon. Ce modèle nous a permis de déterminer comment se produit la contraction de ce type de décharge en montrant que la cinétique des décharges contractées est contrôlée par les ions moléculaires. Ainsi, les pertes en particules chargées ont lieu par recombinaison d'un ion moléculaire avec un électron  $X_2^+ + e \rightarrow X(s) + X$  (recombinaison dissociative) et la création se produit à partir des atomes  $X(s)$  résultant de la recombinaison dissociative, selon les réactions  $X(s) + e \rightarrow X(p) + e$ ;  $X(p) + e \rightarrow X^+ + e + e$ . Nous avons vu également que notre modèle numérique rendait compte relativement bien de toutes les propriétés observées expérimentalement des décharges contractées. Par exemple, le fait que les décharges dans des gaz rares de plus faible conductivité thermique sont les plus contractées et qu'au fur et à mesure que la fréquence d'excitation augmente le degré de contraction diminue. De plus, notre modèle nous a permis de voir l'influence de l'inhomogénéité de l'intensité du champ électrique dans l'apparition du phénomène de la filamentation.

Nous avons, de plus, développé une méthode de décontraction qui consiste à ajouter à une décharge de gaz rare contractée des traces d'un autre gaz rare de plus faible potentiel d'ionisation (décharge aussi contractée par elle-même). Ce résultat est relativement surprenant car on ne pouvait s'attendre à ce que le mélange de deux décharges contractées donne lieu à l'expansion radiale du plasma. La décharge décontractée se caractérise par l'apparition d'une émission lumineuse diffuse, provenant du gaz adjuvant, qui remplit

totale de la section radiale du tube à décharge. Pour expliquer le phénomène de la décontraction, nous avons étendu notre modèle, initialement développé pour un seul gaz rare, à un mélange Ne/Ar(trace). À partir de ce modèle, nous avons pu montrer que lorsque l'importance des ions moléculaires (du gaz principal) sur la cinétique de la décharge diminue, la décharge se décontracte. Ce résultat apporte un élément de plus en faveur de notre interprétation de la contraction radiale, qui est fondée sur la prépondérance du chauffage non uniforme et le rôle des ions moléculaires plutôt que l'effet des collisions électron-électron.

Les modèles numériques développés pour décrire les décharges contractées et celles décontractées nous ont permis de montrer que les états métastables jouent un rôle très important dans la cinétique de ces décharges; d'où l'intérêt d'effectuer leur mesure. Dans les décharges contractées l'ionisation a lieu à partir des états métastables (bloc X(s)) et dans les décharges décontractées la désexcitation des métastables du gaz porteur par le gaz adjuvant est l'étape principale dans le processus de changement de la cinétique du plasma. Pour mesurer les états métastables, nous avons étendu la méthode couramment utilisée à pression réduite d'absorption optique sur une lampe spectrale au cas de la pression atmosphérique. À l'aide de cette méthode, nous avons mesuré la distribution axiale des états métastables et résonnants dans une décharge d'argon. Les valeurs ainsi obtenues ont été comparées aux résultats d'un modèle collisionnel-radiatif développé pour calculer la densité des états Ar(4s). Ce modèle met en évidence l'importance d'inclure les pertes par radiation pour obtenir une valeur théorique des états métastables et résonnants en accord avec la valeur expérimentale.

## 7.2 Perspectives

Les résultats de notre travail montrent que certains des sujets traités mériteraient d'être approfondis. Dans cette section, nous indiquerons quelques recommandations pour la suite des travaux.

### 7.2.1 Contraction et filamentation

Nous avons déjà noté qu'une partie des auteurs ayant travaillé sur la contraction affirme que l'influence des collisions électron-électron sur la FDEE est à l'origine de ce phénomène. Il serait important d'inclure dans notre modèle auto-cohérent le calcul de la FDEE pour déterminer l'importance éventuelle de sa variation radiale sur la contraction du plasma dans le cadre de notre cinétique, notamment en fonction de la nature du gaz et de la fréquence micro-ondes.

Les études expérimentales sur le sujet de la filamentation sont peu nombreuses et très qualitatives, sans doute du fait de la difficulté de contrôler le phénomène, ce qui n'est pas notre cas avec les plasmas d'ondes de surface. Quant à la compréhension du phénomène, presque tout reste à faire. Le seul modèle d'intérêt développé pour les POS est non auto-cohérent: il suppose de plus un profil radial de densité électronique avec  $T_g$  constant, tentant d'établir un lien entre le nombre de filaments et le mode de propagation de l'onde, défini par la configuration azimutale de l'intensité de son champ EM (coordonnées  $r$ ,  $z$  et  $\phi$ ). La mesure par des techniques radio-physiques des modes azimutaux de propagation de l'onde de surface à l'extérieur de la décharge servirait à valider cette modélisation.

### 7.2.2 Décontraction et défilamentation

#### Mesure des états métastables par absorption optique

Nous avons vu qu'à pressions élevées les états métastables sont reliés à la concentration des ions moléculaires par la réaction de recombinaison dissociative. Ainsi, la mesure de ces états en fonction du pourcentage de gaz adjuvant nous permettrait de déterminer quand les ions moléculaires deviennent importants dans la cinétique de la décharge. Si l'on obtient une corrélation entre l'augmentation des états métastables et le degré de contraction du plasma lorsque le pourcentage du gaz adjuvant augmente, on apporterait une nouvelle preuve de l'importance des ions moléculaires dans la description des décharges contractées.

## **Étude expérimentale de la décontraction et de la défilamentation en fonction des conditions opératoires et modélisation**

Il s'agirait de déterminer les valeurs du rayon du tube à décharge et de la fréquence au-delà desquelles il n'y a plus expansion (décontraction et défilamentation) et d'étudier l'efficacité de ce processus en fonction de la nature du mélange (par exemple Ne/Ar, Ne/Kr et Ne/Xe). Aussi, il serait intéressant d'effectuer des mesures du mode de propagation de l'onde des décharges défilamentées: la détection d'un changement de mode entre une décharge filamentée et défilamentée nous permettrait de conclure que la filamentation est reliée au mode azimutal (mode TM) de propagation de l'onde. L'ajout à nos modèles 0-D de la cinétique des niveaux  $X(p)$  et des pertes par radiation nous permettrait de comparer les résultats numériques à ceux de l'expérience en ce qui concerne les états métastables.

## **Comparaison de notre méthode de décontraction et défilamentation avec d'autres techniques**

L'augmentation du flux de gaz jusqu'à atteindre le régime turbulent et l'ajout de gaz moléculaires, en général se contractant moins que les gaz rares (p. ex.  $N_2$ ), sont deux méthodes qui, en plus du mélange de deux gaz rares, pourraient réduire la contraction et la filamentation des décharges. Il serait intéressant d'étudier leurs mécanismes d'action et de faire une étude comparative entre les différentes méthodes permettant d'homogénéiser le plasma.

## **Extension de la méthode aux autres types de décharge**

Les phénomènes de contraction ne sont pas seulement présents dans les décharges des plasmas d'ondes de surface. Ils apparaissent aussi dans les décharges DC, RF, DBD (streamers) et dans les torches à plasma. D'autres décharges, comme par exemple les ICP, a priori beaucoup moins contractées que les POS, peuvent présenter des degrés d'inhomogénéité importants et même se contracter selon le type ou mélange de gaz utilisés. En conséquence, il serait indiqué d'étendre notre technique d'expansion et d'homogénéisation à d'autres types de décharges, en cherchant à réduire, le cas échéant, l'effet des ions moléculaires présents sans nécessairement qu'il y ait un gradient thermique comme dans le cas des POS.

## Mesure des ions par fluorescence induite par laser

Bien que cette méthode ne permette pas de réaliser des mesures absolues de la densité des ions, l'observation, dans le cas de mélanges de gaz rares (décontraction), de la variation de la concentration des ions atomiques par rapport aux ions moléculaires serait d'un grand intérêt.

### 7.2.3 Propriétés des décharges entretenues à la pression atmosphérique

Nous avons indiqué dans [réf. [6] dans le chapitre 6] que l'approximation de l'uniformité locale, c'est-à-dire absorption de la puissance perdue par l'onde de surface en  $z$ ,  $z + dz$  dans chaque tranche de plasma  $z$ ,  $z + dz$  correspondante, pourrait ne pas être valide à la pression atmosphérique dû à l'existence de forts gradients axiaux des paramètres du plasma relativement à ceux à pression réduite. Ceci pourrait être la cause des différences entre les valeurs mesurées et calculées présentées dans le chapitre 4. Dans ce qui suit, nous allons rapporter d'autres phénomènes qui pourraient être à l'origine de cet écart.

Une des propriétés reconnues depuis fort longtemps des plasmas d'onde de surface est qu'une augmentation de la puissance absorbée par la décharge produit un accroissement de la longueur de la colonne sans modifier les caractéristiques du segment de plasma qui existait antérieurement. Celui-ci est simplement déplacé en bloc en augmentant sa distance par rapport à l'interstice de lancement. Cette propriété facilite la modélisation de ces décharges et est une des conditions nécessaires pour pouvoir appliquer l'approximation de l'uniformité locale. Pour illustrer ce comportement, la figure 7.1 montre la distribution axiale de l'intensité des raies spectrales d'argon 549.6 et 763.51 nm à plusieurs valeurs de puissance absorbée par le plasma à pression réduite (5 Torr). Les mesures d'intensité ont été effectuées suivant une corde qui passe par le diamètre du tube à décharge. Nous observons que pour la même position axiale  $z$  par rapport à la fin de colonne, l'intensité de la raie ne change pas lorsqu'on varie la puissance absorbée, ce qui nous indique que lorsque la puissance absorbée augmente le segment de plasma se déplace sans modifier ses propriétés.

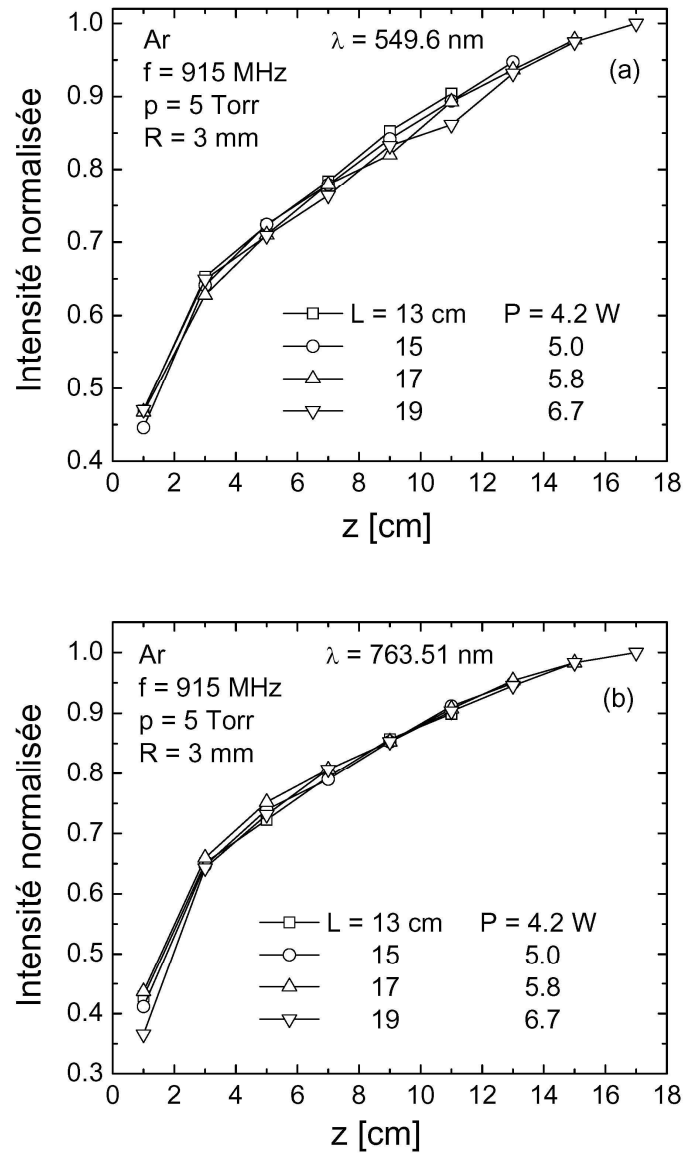


Figure 7. 1: Intensité d'émission normalisée mesurée en fonction de la position axiale à pression réduite (5 Torr) pour diverses valeurs de puissance absorbée dans la colonne de plasma : (a) pour une raie faiblement auto-absorbée (549.6 nm) ; (b) pour une raie plus fortement absorbée (763.51 nm).  $L$  représente ici la longueur de la colonne de plasma et  $P$  la puissance



Cette propriété des plasmas d'onde de surface a été toujours extrapolée à la pression atmosphérique sans être vérifiée expérimentalement. La figure 7.2 montre la distribution axiale des mêmes raies spectrales, 549.6 nm et 763.51 nm, à plusieurs valeurs de puissance absorbée à la pression atmosphérique. Les longueurs de la colonne de plasma choisies sont les mêmes que dans la figure 7. 1. Dans ce cas, nous observons que pour la même position axiale  $z$  l'intensité de la raie diminue quand la puissance absorbée augmente. En conséquence, à la pression atmosphérique une augmentation de la puissance absorbée par la décharge produit un accroissement de la longueur de la colonne de plasma mais en modifiant les caractéristiques du segment de plasma qui existait antérieurement.

Cette observation suggère que l'expression utilisée pour obtenir la structure axiale de la décharge (Équation 3.48) devrait présenter une dépendance en fonction de la puissance lorsqu'on travaille à la pression atmosphérique. L'ajout d'une telle correction devrait améliorer la comparaison expérience-théorie effectuée dans le chapitre 4.

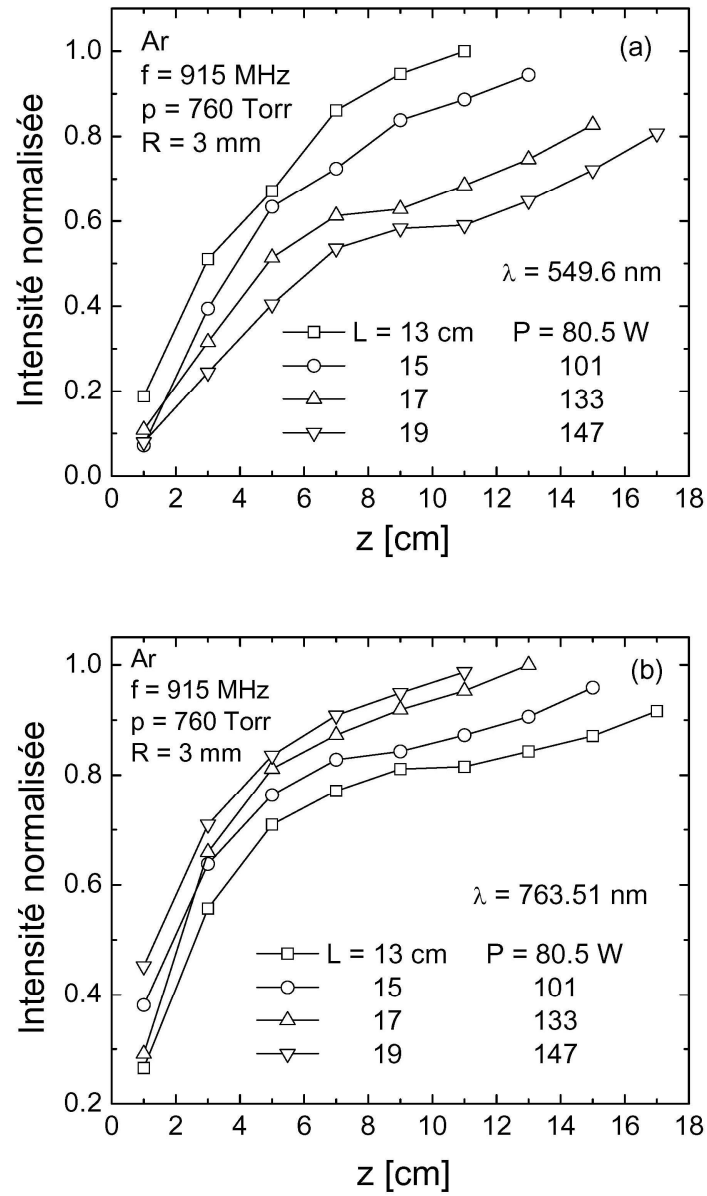


Figure 7. 2: Intensité d'émission normalisée mesurée en fonction de la position axiale à la pression atmosphérique (760 Torr) pour diverses valeurs de puissance absorbée dans la colonne de plasma : (a) pour une raie faiblement auto-absorbée (549.6 nm) ; (b) pour une raie plus fortement absorbée (763.51 nm).  $L$  représente ici la longueur de la colonne de plasma et  $P$  la puissance

## **Annexe 7.1 : Contributions de l'auteur aux articles**

### **Article 1**

E. Castaños-Martínez, M. Moisan, Y. Kabouzi, Achieving non-contracted and non-filamentary rare-gas tubular discharges at atmospheric pressure, J. Phys. D : Appl. Phys. (Fast Track Communications) **42** 012003 (2009).

Ma contribution à cet article a été la prise des mesures et le développement du modèle numérique. J'ai également effectué l'analyse des résultats ainsi que la rédaction du premier jet de l'article. Par la suite, après discussion avec mon directeur de recherche, j'ai repris le texte pour l'améliorer.

### **Article 2**

E. Castaños-Martínez, M. Moisan, Absorption spectroscopy measurements of resonant and metastable atom densities in atmospheric-pressure discharges using a low-pressure lamp as a spectral-line source and comparison with a collisional-radiative model, Spectrochimica Acta Part B **65** 199-209 (2010)

Ma contribution à cet article a été le développement de la méthode d'absorption à pressions élevées ainsi que celui du code du modèle collisionnel radiatif. J'ai aussi effectué la prise des mesures, les calculs et la première version de l'article. Puis, après discussion avec mon directeur de recherche, j'ai repris le texte pour l'améliorer en le rendant plus clair et plus précis. Par la suite, j'ai également préparé une première réponse aux demandes et commentaires très nombreux des examinateurs chargés par la Revue d'expertiser l'article ainsi soumis.